République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté de Mathématiques et de l'informatiques et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière
Laboratoire de Chimie Appliquée (LCA)

THÈSE

En Vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat en Troisième Cycle

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Appliquée

Présentée par

BAHLOUL Asma

Intitulée

Synthèse assistée par micro-ondes, caractérisation et applications de nanoparticules de cuivre, et étude de la relation structure-activité antioxydante d'amides d'acide phénolique

Soutenue le : 27/06/2024 Devant le Jury composé de :

Mr. Rachid MERDES	**Pr**	Univ. 8 mai 1945. Guelma	Président
Mme. Samia BOUAKKAZ	**Pr**	Univ. 8 mai 1945. Guelma	Encadreur
Mr. Ali BENAYAHOUM	**MRA**	Univ. 8 mai 1945. Guelma	Co-encadreur
Mme. Soraya NIGRI	**Pr**	Univ. 8 mai 1945. Guelma	Examinateur
Mr. Lotfi BENMEKHBI	**Pr**	Univ. SALAH BOUBNIDER.Constantine	Examinateur

Année Universitaire : 2023/2024

Dédicace

À mes chers parents, que dieu les protègent

À mes sœurs et frères

À mon cher époux

À mes nièces et mes neveux

Merci pour votre soutien

REMERCIEMENT

Tout d'abord, je tiens à remercier ALLAH pour m'avoir accordé la force nécessaire afin de surpasser tous les obstacles que j'ai rencontrés au cours de cette formation de doctorat.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée (LCA) de l'Université 8 mai 1945- GUELMA sous la direction de Madame Samia BOUAKKAZ, à qui je souhaite exprimer ma profonde gratitude pour la qualité de ses conseils et les encouragements qu'elle m'a fourni, pour la confiance et la liberté qu'elle m'a apportée et pour son encadrement tout au long de ces années. Mes remerciements vont également à Monsieur Ali BENAYAHOUM, pour avoir Co-supervisé ce travail en toute rigueur et exigence, Je le remercie aussi tout particulièrement pour sa disponibilité, pour ses nombreuses discussions à tout moment et pour ses précieux conseils scientifiques.

De la même manière, je tiens à remercier notamment Monsieur Rachid MERDES, professeur à l'université 8 mai 1945- GUELMA et le directeur du laboratoire de chimie appliquée pour avoir accepté de me faire l'honneur en tant que président du jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier Madame Soraya NIGRI, professeur à l'université 8 mai 1945-GUELMA, et Monsieur Lotfi BENMEKHBI, professeur à l'université de Constantine 3, qui m'avaient fait l'honneur d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membres du jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur Kamel Eddine ZEKRI pour son soutien absolu et inconditionnel pendant mon parcours.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à tous les membres du laboratoire de chimie appliquée.

Sommaire

Chapitre II : L'activité antioxydante

Chapitre III : Matériels et méthodes

Chapitre IV : Résultats et discussions

الملخص

الأهداف الرئيسية لهذا العمل كانت: دراسة نظرية بواسطة حساباتDFT للنشاط المضادات للأكسدة لجزيئتين تم استخراجهما تجريبيًا في أبحاث سابقة، وتحضير جسيمات نانوية من النحاس وأكاسيده بحجم وشكل متحكم فيه.

الجزء الأول يتعلق بدراسة النشاط المضاد للأكسدة باستخدام الحسابات DFT للمركبات N-E-Caffeoyl tyramine (Ct) وN-E-Feruloyl tyramine (Ft) بالإضافة إلى تحليل تشكيلياتهم ومركباتهم الكبريتية. تمت دراسة مساهمة البنيات المقترحة في النشاط المضاد للأكسدة الشامل باستعمال: آلية نقل ذرة الهيدروجين (HAT)، آلية نقل الإلكترون تليها نقل البروتون (SET-PT)، وآلية نقل البروتون تليها فقدان إلكترون (SPLET). أظهرت النتائج أن نشاط المضاد للأكسدة لبنيات Ct كان أعلى من نشاط بنيات Ft، وأن جميع المشتقات الكبريتية لـ Ct وFt قدمت نشاطًا مضادًا للأكسدة أعلى مشتقاتها الهيدروكسيلية. كما كانت نتائج دراسة بنية النصف كينون متفقة مع طريقة اختزال الحديد وليست مع طريقة DPPH. كانت آلية HAT هي السائدة في الفراغ، بينما كانت آلية SPLET هي الآلية المفضلة طاقويًا في المذيبات.

في الجزء الثاني، قمنا بتحضير جسيمات نانوية من النحاس (CuNPs) باستخدام أساليب تحضير "خضراء" و"غير تقليدية" عن طريق الارجاع الكيميائي لأيونات كبريتات النحاس$CuSO_4$ تحت تأثير الإشعاع بالميكروويف. الجسيمات النانوية المُحضرة كانت مزيجا من النحاس وأكسيد النحاس Cu/Cu_2O بنسب 40/60 وبحجم بلوري متوسط يبلغ 29 نانومتر و32 نانومتر على التوالي. هذه الجسيمات النانوية كان لها شكل كروي ومتفرق مع مساحة سطح نوعية مرتفعة. كشفت الدراسة التحفيزية أن الجسيمات النانوية Cu/Cu_2O يمكن أن تفكك الأصباغ بنسبة تفكك تتراوح بين 42٪ و98٪.

الكلمات المفتاحية

DFT، HAT، النشاط المضاد للأكسدة، CuNPs، BET، ميكروويف، أساليب تخليق خضراء، غير تقليدية.

Résumé

Les objectifs principaux de ce travail étaient : d'étudier théoriquement par calcul DFT l'activité antioxydante de deux molécules extraites expérimentalement dans des travaux antérieurs, et de synthétiser des nanoparticules de cuivre et de ses oxydes de taille et de forme contrôlées.

La première partie concerne l'étude par calcul DFT de l'activité antioxydante de N-E-Caffeoyl tyramine (Ct) et N-E-Feruloyl tyramine (Ft), de leur conformères et de leurs analogues sulfurés. Nous avons étudié la contribution des conformères proposés dans l'activité antioxydante globale en se basant sur : le mécanisme de transfert d'atome d'hydrogène (HAT), le mécanisme de transfert d'un électron suivi de transfert d'un proton (SET-PT) et le mécanisme de transfert de proton suivi de perte d'un électron (SPLET). Les résultats ont montré que l'activité antioxydante des conformères de Ct était plus élevée que celle des conformères de Ft et que tous les analogues sulfurés de Ct et de Ft ont présenté une activité antioxydante supérieure à celle de leurs analogues hydroxylés. Les résultats de l'étude de la structure semi-quinone étaient en accord avec la méthode de réduction du fer et pas avec la méthode DPPH. Le mécanisme HAT était prépondérant dans le vide et le mécanisme SPLET était le mécanisme thermodynamiquement privilégié dans les solvants.

Dans la deuxième partie nous avons synthétisé par des méthodes de synthèse 'verte' et 'non-conventionnelle' des nanoparticules de cuivre (CuNPs) par réduction chimique d'ions de sulfate de cuivre $CuSO_4$ sous irradiation par micro-onde. Les CuNPs synthétisées étaient un alliage Cu/Cu_2O avec un rapport de 40/60 et de taille cristalline moyenne de 29 nm et 32 nm respectivement. Ces CuNPs ont présenté une morphologie sphérique et dispersée avec une surface spécifique élevée. L'étude catalytique révèle que les nanoparticule Cu/Cu_2O pouvaient dégrader des colorants avec un taux de dégradation compris entre 42% et 98%.

Mots clés

DFT, HAT, activité antioxydante, CuNPs, BET, micro-onde, synthèse verte, non-conventionnelle.

Abstract

The main objectives of this work were: to theoretically study by DFT calculation the antioxidant activity of two molecules extracted experimentally in previous study, and to synthesize copper nanoparticles and its oxides with controlled size and shape.

The first part concerns the DFT calculation study of the antioxidant activity of N-E-Caffeoyl tyramine (Ct) and N-E-Feruloyl tyramine (Ft), their conformers, and their sulfur analogues. We investigated the contribution of proposed conformers to the global antioxidant activity based on: the hydrogen atom transfer mechanism (HAT), Single-electron transfer–proton transfer mechanism (SET-PT), and Sequential proton loss electron transfer mechanism (SPLET). The results showed that the antioxidant activity of Ct conformers was higher than that of Ft conformers, and that all sulfur analogues of Ct and Ft exhibited higher antioxidant activity than their hydroxylated analogues. The results of the semi-quinone structure study were consistent with the iron reduction method but not with the DPPH method. The HAT mechanism was predominant in vacuum, and the SPLET mechanism was thermodynamically favored in solvents.

In the second part, we synthesized copper nanoparticles (CuNPs) using 'green' and 'non-conventional' synthesis methods through the chemical reduction of copper sulfate ions $CuSO_4$ under microwave irradiation. The synthesized CuNPs formed a Cu/Cu_2O alloy with a ratio of 40/60 and an average crystalline size of 29 nm and 32 nm, respectively. These CuNPs exhibited a spherical and dispersed morphology with a high specific surface area. Catalytic studies revealed that Cu/Cu_2O nanoparticles could degrade dyes with degradation rates ranging from 42% to 98%.

Key words

DFT, HAT, antioxidant activity, CuNPs, BET, microwave, green synthesis, non-conventional.

Liste des figures

Liste des tableaux

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

2,4-DNPH	2,4 dinitrophénylhydrazine
A	Absorbance
Å	Angstrom
AAPH	2,2'-Azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride
ABAP	2,2'-Azo-bis-amidinopropane
ABTS	2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)
ADNdb	ADN Double brin
Ag	Argent
AIP	Adiabatic Ionisation Potential/ le potentiel d'ionisation adiabatique
Au	Or
BBG	Brillant bleu G
BBT	Bleu de bromothymol
BDE	Bond Dissociation Energy/ l'enthalpie de dissociation des liaisons
BDE^a	Calculée sans tenir compte de l'énergie de vibration au point zéro (ZPVE).
BDE^b	Calculée avec l'énergie de vibration au point zéro (ZPVE).
BHA	Acide bêta-hydroxylé
BHT	L’hydroxytoluène butylé
BM	Bleu de méthylène
Cm	Centimètre
Ct	N-E-caffeoyl tyramine
CTAB	Bromure de Cétyltriméthylammonium
Cu	Cuivre
CuNPs	les nanoparticules de cuivre
Cw	Continuous-Wave/ Onde continue
D	Diamètre
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité
DPPH	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
DRA	Dérivés réactives de l'azote
DRO	Dérivés réactives de l'oxygène
ET	electron transfer/transfert d'électron
Et al.	Et autres auteurs
ETE	Electron Transfer Enthalpy/ l'enthalpie de transfert d'électron
Fe	Fer
Ft	N-E-feruloyl tyramine
GHz	Gigahertz
HAT	hydrogen atom transfer/ transfert d'atome d'hydrogène
HF	Hartree-Fock
Hz	Hertz

IR	Infrarouge
IRM	Imagerie par résonance magnétique
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry/Union internationale de chimie pure et appliquée
JC	Jésus-Christ
LAVA	Laser Vaporization/ Vaporisation par laser
LDL	low-density lipoprotein
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance / Résonance Plasmon de Surface Localisée
MCF-7	Michigan Cancer Foundation – 7/ Fondation du cancer du Michigan - 7
Min	Minute
Mn	Manganèse
MO	Méthyle orange
MOS	Semi-conducteurs à oxyde métallique
NaBH4	Tétrahydruroborate de sodium
NHE	Normal Hydrogen Electrode/ Électrode normale à hydrogène
Ni	Nickel
nm	Nanomètre
NPs	Nanoparticules
OMS	L'organisation mondiale de la santé
ORAC	Oxygen Radical Absorbance Capacity
PA	Proton Affinity/ l'affinité du proton
PDE	Proton Dissociation Enthalpy/ l'enthalpie de dissociation du proton
PEG	Polyéthylène glycol
PES	Potential energy surface/surface d'énergie potentielle
PLAL	Pulsed Laser Ablation induced in Liquid/ Ablation par laser pulsé induite dans un liquide
PVP	Polyvinylpyrrolidone
RC	Rouge congo
RM	Rouge de méthyle
RS III	Rouge soudan III
S	Soufre
S/m	Siemens per mètre
SET-PT	Sequential Electron Transfer-Proton Transfer/Mécanisme de transfert d'un électron et de transfert d'un proton.
SPLET	Sequential proton loss electron transfer mechanism/Mécanisme de transfert d'électrons et perte de protons
TBHQ	La tert-butylhydroquinone
Ti	Titane

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

UV	Ultraviolet
VB	Vert de bromocrésol
ZnO	Oxyde de zinc
µm	Micromètre
λmax	Maximum d'absorption dans l'UV/Vis

Introduction

Introduction

Récemment, la notion de stress oxydatif est devenue un sujet d'actualité dans le monde de la biologie et de la médecine. Le stress oxydatif se produit lorsque la cellule perd sa capacité à contrôler la production abusive et la présence de radicaux libres oxygénés (ROS), potentiellement associés à de nombreuses maladies sévères dont ils constituent un agent causal ou dont ils entraînent des complications au cours de leur développement, comme dans le cas du diabète, du cancer, des maladies neurodégénératives et des maladies cardiovasculaires. Les agents oxydants ROS engendrent des détériorations irréversibles en s'attaquant à différentes biomolécules, notamment les protéines, les lipides et l'ADN, conduisant ainsi à la dégradation et à la mort des cellules. Afin de ne pas subir ces conséquences dus au stress oxydatif, et pour maintenir les performances et le bon fonctionnement physiologique de l'organisme, il s'avère nécessaire d'équilibrer le rapport (facteurs oxydants / facteurs antioxydants).

Un radical libre est une espèce chimique dont sa couche externe possède un électron non apparié, ce qui la rend très réactive. Les antioxydants sont des composés chimiques qui agissent pour neutraliser les radicaux libres dans l'organisme, ce qui aide à protéger les cellules contre les dommages oxydatifs causés par l'excès des radicaux libres [1]. Les antioxydants sont actuellement très répandus dans différents domaines (additifs alimentaires, cosmétiques, médicaments...). La plupart des antioxydants utilisés sont de nature synthétique, comme le BHT et le BHA, ces derniers ont toutefois révélé leur toxicité. Donc, de récentes études sont en cours afin d'identifier de nouveaux composés antioxydants provenant de sources naturelles.

La modélisation d'une structure moléculaire, c'est-à-dire sa description physique et tridimensionnelle, est une idée très ancienne, ces concepts sont déjà connus depuis des décennies. Depuis 1950, les outils informatiques se sont imposés en chimie afin de modéliser les structures les plus complexes de manière de plus en plus précise et crédible. Ainsi, la modélisation moléculaire des structures moléculaires est aujourd'hui reconnue non seulement comme une technique innovante pour la compréhension des phénomènes chimiques, mais aussi comme un remarquable moyen de travail dans le domaine de la chimie structurale et du calcul des surfaces d'énergie potentielle des molécules organiques.

Les composés phénoliques sont des substances présentes essentiellement dans les légumes, les fleurs, les graines, les plantes et les fruits, contribuant à leur coloration et à leurs caractéristiques sensorielles comme l'amertume et l'astringence. Ces composés sont également impliqués dans des

fonctions vitales telles que la croissance et la défense contre les agents pathogènes [2]. Ces substances sont bien connues pour leurs effets antioxydants, qui consistent à neutraliser les radicaux libres et à réduire ainsi les dommages oxydatifs liés à certaines maladies.

L'utilisation des biomolécules des extraits des plantes constitue une nouvelle méthode 'verte et écologique' pour synthétiser les nanoparticules de cuivre et éliminer les solvants organiques de synthèse ainsi que les produits nocifs générés par les réactions chimiques. Selon les recherches actuelles, la synthèse des nanoparticules métalliques peut être produite en utilisant de produits naturels riches en antioxydants, de plus, ces méthodes sont non toxiques, fiables et écologiques pour les systèmes physiques et chimiques. A titre d'exemple, un extrait de la plante *Terminalia arjuna* a été utilisé pour réduire le $Cu(NO_3)_2$ sous irradiation micro-onde [3], ainsi qu'un extrait de feuilles de henné (*Lawsonia inermis*) a permis de réduire le sel de Cu(II) ($CuSO_4$-$5H_2O$) [4]. Aussi, des nanoparticules de cuivre ont été élaborées par des extraits de plantes reconnues comme antioxydantes, ces nanoparticules ont présenté une stabilité et des propriétés catalytiques meilleures [5], dans ces conditions, les biomolécules de l'extrait ont réagi en tant qu'agents de stabilisation, ce qui a entraîné la formation de nanoparticules stables. Cette méthode a également été appliquée pour synthétiser des nanomatériaux à base d'oxyde de cuivre [6].

Depuis plus de 50 ans, l'étude des propriétés physico-chimiques des nanostructures a suscité un intérêt croissant. Ceci est dû à la pluridisciplinarité de leurs domaines d'applications attribuée au grand nombre de propriétés abordées à l'échelle nanométrique. Spécifiquement, les nanoparticules métalliques peuvent offrir des propriétés catalytiques, magnétiques et optiques. Elles sont utilisées non seulement dans l'industrie et la recherche chimique, mais aussi en biologie, en médecine et également en ingénierie mécanique et informatique.

Les nanoparticules de cuivre et ses oxydes sont les matériaux les plus répandus à l'échelle mondiale, pour leur application dans les domaines : catalytique [7], électrique [8] et biologique [9]. En raison de leur rapport surface/volume important, les nanoparticules de cuivre sont très réactives et interagissent rapidement avec d'autres particules. Ce métal présente notamment une résonance plasmonique de surface localisée (LSPR) qui donne la couleur rouge caractéristique des nanoparticules de cuivre colloïdales. De plus, en raison de leur coût et de leur disponibilité comparée à ceux des métaux nobles, ainsi que de leurs applications dans de nombreux domaines, les nanoparticules de cuivre et ses oxydes sont devenues une alternative de plus en plus répandue.

Actuellement, les micro-ondes ont été récemment démontrées comme étant une technologie efficace en chimie appliquée et peuvent être utilisées comme une alternative intéressante des méthodes conventionnelles (la coprécipitation, l'imprégnation, la réduction chimique, la réduction radiolytique et la précipitation) dans la synthèse des nanoparticules, l'utilisation du rayonnement micro-ondes dans la préparation des nanoparticules métalliques présente des résultats excellents en ce qui concerne l'homogénéité chimique des produits obtenus, leur pureté et le contrôle de la taille et de la forme de ces derniers.

Dans ce contexte, l'objectif de notre travail était de mener une étude théorique de l'activité antioxydante de deux molécules (N-E-Caffeoyl tyramine et N-E-Feruloyl tyramine) et de leurs conformères possibles par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et aussi d'utiliser des techniques non-conventionnelles, écologiques, et non-toxiques pour l'élaboration des nanoparticules de cuivre, et de tester leur pouvoir catalytique.

Ce travail sera présenté en quatre chapitres :

- Le chapitre 1 intitulé « les nanoparticules », présentera des généralités sur les nanoparticules métalliques, notamment les méthodes de préparation, leur caractéristiques physico-chimiques, et leurs applications potentielles.
- Le chapitre 2 intitulé « l'activité antioxydante », présentera une vue générale sur les radicaux libres, la naissance du stress oxydant, les antioxydants enzymatiques et non enzymatiques et les mécanismes antioxydants des composés phénoliques.
- Le troisième chapitre intitulé « matériels et méthodes », sera consacré :
  - Aux méthodes de chimie computationnelle utilisées dans l'étude théorique de l'activité antioxydante des deux molécules : N-E-Caffeoyl tyramine et N-E-Feruloyl tyramine.
  - A la méthodologie expérimentale adoptée pour la synthèse, la purification, et la caractérisation des nanoparticules de cuivre, ainsi que leur activité potentielle dans la catalyse.
- Le quatrième chapitre intitulé « résultats et discussions » sera présenté en deux parties :
  - Dans la première partie nous expliquerons les résultats obtenus par étude théorique des deux molécules déjà extraites et étudiées expérimentalement par d'autres chercheurs [10]. En outre nous analyserons la contribution des conformères des deux molécules mères dans l'activité antioxydante globale, et aussi de leurs analogues sulfurés. Nous aboutirons ainsi à l'objectif de cette partie de travail qui sert à comparer les résultats

expérimentaux avec ceux modélisés.

- Dans la deuxième partie nous exposerons l'optimisation des conditions d'élaboration des nanoparticules de cuivre (Cu/Cu_2O) ce qui constitue la phase primordiale pour cette synthèse. Assi, l'interprétation des résultats, l'exploitation des caractéristiques physico-chimiques des CuNPs et leurs applications catalytiques dans la dégradation des colorants seront données avec larges détails.

Enfin, ce travail sera clôturé par une récapitulation des résultats obtenus et les perspectives de recherche.

Références :

[1] W. Richard, Nouvelle Stratégie de Fonctionnalisation de Surfaces d’électrodes à Base de Sels de Diazonium : Application Aux Capteurs à Antioxydants, **2013**.

[2] P. Ribéreau-Gayon, *Les Composes Phenoliques Du Raisin et Du Vin*, **1974**.

[3] S. Yallappa, J. Manjanna, M. A. Sindhe, N. D. Satyanarayan, S. N. Pramod, K. S. Nagaraja, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy* **2013**, *110*, 108.

[4] C. Kalirajan, S. S. Biswas, R. Murali, P. Thanikaivelan, *RSC Advances* **2014**, *4*, 19507.

[5] P. K. Sahu, S. Chakradhari, E. Sipeniece, I. Mišina, Y. Qian, A. Grygier, M. Rudzińska, K. S. Patel, P. Górnaś, *European Journal of Lipid Science And Technology* **2020**, *122*.

[6] A. K. Mishra, D. Pradhan, *Crystal Growth & Design* **2016**, *16*, 3688.

[7] M. B. Gawande, A. Goswami, F. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zbořil, R. S. Varma, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 3722.

[8] Y. Ahn, Y. Jeong, D. Lee, Y. Lee, *ACS Nano* **2015**, *9*, 3125.

[9] A. Ananth, S. Dharaneedharan, M. Heo, Y. S. Mok, *Chemical Engineering Journal* **2015**, *262*, 179.

[10] N. Trabelsi, S. Oueslati, R. Ksouri, M. Nassra, A. Marchal, S. Krisa, C. Abdelly, J. Mérillon, P. Waffo-Téguo, *Food Chemistry* **2014**, *146*, 466.

Chapitre I

Les nanoparticules

I.1. Aspects historiques

Les nanosciences traitent la matière à l'échelle d'un milliardième de mètre (10^{-9} m = 1 nm), et est aussi l'étude du traitement de la matière à l'échelle atomique et moléculaire, en général, la taille d'une nanoparticule s'étend de 1 à 100 nm. Les nanoparticules métalliques ont des propriétés physiques et chimiques différentes des métaux en vrac (exemple : point de fusion inférieur, surface spécifique plus élevée, propriétés optiques spécifiques, résistance mécanique et aimantation spécifique) [1].

A titre d'exemple, le verre de Lycurgus (Figure I.1) (4ème siècle après JC), qui change sa couleur en fonction de la lumière incidente. La tasse verte opaque se transforme en un rouge translucide brillant lorsque la lumière le traverse de l'intérieur. Ces propriétés optiques inhabituelles sont dues à la présence des nanoparticules d'Argent (Ag) et d'Or (Au) (~70 nm) avec un rapport molaire 14:1, c'est la présence de ces nanoparticules qui donne au verre le changement optique spécifique [1].



Figure I.1 : Photo du verre de Lycurgus : (a) Lorsque la lumière le traverse de l'"extérieur, (b) Lorsque la lumière le traverse de l'intérieur [1].

Tandis que le domaine de nanotechnologie est considéré comme un nouveau concept développé à la fin du 20ème siècle, plusieurs recherches ont montré l'utilisation des nanoparticules métalliques dans l'ancien art : vases, coupes dessert, lustres, céramiques, assiettes et même les bijoux [2].

En 1857, il a été la découverte de la nanoscience par Michael Faraday qui rapporta la première synthèse des nanoparticules de l'or par la réduction chimique des sels d'or [3], ensuite, les caractéristiques physiques et chimiques des solutions colloïdales métalliques ont été expliquées par Gustav Mie [4].

I.2. Synthèse des nanoparticules

Les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules changent selon leurs formes et leurs tailles, et pour bien comprendre ces caractéristiques et les exploiter, Il est essentiel d'élaborer des procédés de synthèse rigoureusement contrôlés. Suite à ces conditions, Différentes techniques de préparation ont été développées afin de produire des nanoparticules et des nanomatériaux présentant une taille, une forme et une composition contrôlées.

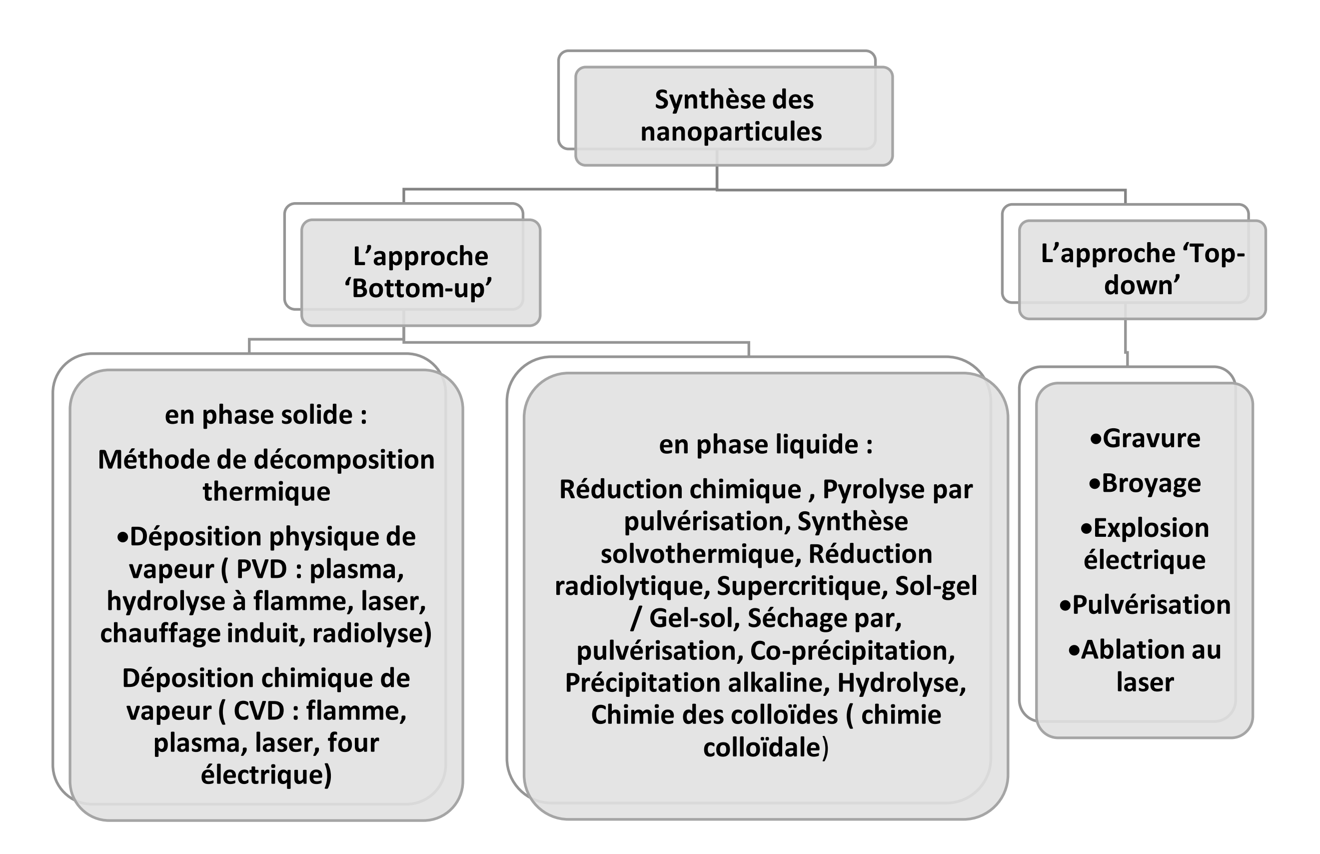


Figure I.2 : Les approches utilisées pour la préparation des nanoparticules [5].

Deux principales approches sont utilisées pour la préparation des nanoparticules (Figure I.2) :

a- **L'approche ' Top-Down'** : Basée sur la diminution de la taille des particules en appliquant une force externe à un solide, tout en utilisant des méthodes physiques (des techniques lithographiques, gravure, broyage dans un broyeur à boulets, pulvérisation cathodique …) [5].

b- **L'approche 'Bottom-up'** : Basée sur la production des nanoparticules à partir d'atomes de gaz ou de liquides par transformations atomiques ou condensation moléculaire, en utilisant en général des produits chimiques ou des méthodes physico-chimiques [5].

I.2.1. Synthèse des nanoparticules métalliques

Il existe de différentes méthodes pour synthétiser des nanoparticules plasmiques de tailles et de formes contrôlées, dans des solutions ou sous supports, nous présentons ici quelques exemples.

I.2.1.1. Méthodes physiques pour la synthèse des nanoparticules métalliques

Généralement, on parle de méthodes physiques lorsqu'un phénomène physique intervient dans la production de nanoparticules.

Les nouvelles recherches dans les domaines de la photochimie et de la radiochimie ont permis aux chercheurs de développer des protocoles de 'synthèse verte' et des méthodes physico-chimiques pour synthétiser des structures nanométriques en utilisant des sources de lumière UV-Visible 'Classique' (comme les lampes au xénon ou les LED aux lasers). Parmi les méthodes physiques de synthèse de nanoparticules métalliques, on décrit les deux méthodes suivantes : la pulvérisation magnétron et l'ablation ou la vaporisation par laser.

- **Pulvérisation magnétron**

Le dépôt par pulvérisation cathodique est une technique physique en phase vapeur dans laquelle un plasma froid est créé en appliquant une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur dans une atmosphère raréfiée, en présence d'un champ électrique dans telle atmosphère, la cathode va ainsi attirer les charges positives (les cations). En effet, Leurs impulsions provoquent la pulvérisation d'atomes sous forme de particules neutres, ces derniers se déposent ensuite sur le support. Le gaz utilisé pour la pulvérisation est souvent un gaz inerte, comme l'argon ou l'azote.

Cette technique est applicable pour la préparation de différentes nanoparticules métalliques (les nanoparticules d'or avec 3 cibles métalliques de : Au, Ag et Ti pour dépôt de substrat [6], alliages Cu/Ti [7]). Cette technique a des avantages qui lui donnent grande valeur dans le domaine industriel (économique, écologique) et elle est applicable à presque tous les substrats et toutes les particules métalliques [8].

- **L'ablation ou la vaporisation par laser**

Le concept physique de cette technique est similaire à celui de la pulvérisation magnétron. Cette méthode permet de produire des nanopoudres par vaporisation des matières premières via

rayonnement laser afin de créer des clusters neutres déposés sur le substrat, en phase gazeuse (LAVA) et en phase liquide (PLAL).

Dans cette méthode, on peut contrôler la taille des nanoparticules obtenues. Elle dépend du gaz utilisé et de la pression appliquée, parmi les nanoparticules synthétisées par cette méthode l'Al_2O_3. En effet une série de nanoparticules d'Al_2O_3, qui ont une taille allant de 2 nm à 21 nm [9], et de taille égale à 10 nm [10] a été obtenue par vaporisation de la céramique α-Al_2O_3 dans un flux d'hélium et d'argon à différentes pressions sous l'action d'un laser cw CO_2.

I.2.1.2. Méthodes chimiques pour la synthèse des nanoparticules métalliques

Le « traitement chimique » est l'une des méthodes conduisant à la préparation des nanoparticules métalliques, dans laquelle les précurseurs métalliques sont traités avec des réactifs externes qui conduisent à sa réduction.

Un sel métallique ou un complexe métallique est utilisé comme précurseur, en solution ou sur supports, et est réduit par des agents chimiques réducteurs ou par radiations (voie électrochimique). En général, La présence d'agents stabilisants est nécessaire pour maintenir la stabilité des nanoparticules en solution (ligands, tensioactifs ou polymères), la stabilité des solutions colloïdales contenant des nanoparticules métalliques est soit électrostatique, soit stérique. La formation d'une force répulsive générée par une double couche électrique entre les nanoparticules chargées en solution provoque leur stabilité électrostatique et les interactions stériques avec les agents stabilisants créent une barrière qui sépare les nanoparticules, ces deux formes d'énergie permettent de stabiliser les solutions colloïdales.

- **Réduction radiolytique**

La réduction radiolytique se base sur la création des électrons et des radicaux solvatés créés par l'exposition des solvants aux rayons gamma (γ-rays), ces électrons et radicaux réduisent ensuite les ions métalliques [11].

Les rayons γ ou les photons gamma, qui interagissent à haute énergie avec une solution métallique, provoquent l'excitation et l'ionisation des molécules du solvant, ce qui mène à la formation des espèces préliminaires, si le solvant est l'eau, ces espèces sont :

$$\mathbf{H_2O} \xrightarrow{\text{rayon-}\gamma} \mathbf{e^-_{(aq)}\ ,\ H_3O^+\ ,\ H^{\bullet}\ ,\ OH^{\bullet},\ H_2\ ,\ H_2O_2} \qquad [I.1]$$

Les espèces réductrices capables de réduire les ions métalliques sont : les électrons solvatés $e^{-}_{(aq)}$ et les atomes d'hydrogène, avec les potentiels d'oxydoréduction E°($H_2O/e^{-}_{(aq)}$) = -2,87 V_{NHE} et E° ($H^{+}/H^{\cdot}$) = -2,3 V_{NHE} respectivement, tandis que le radical hydroxyle est un oxydant avec un potentiel redox : E° (OH/H_2O) = 1,8 V_{NHE} à pH= 7 et E° (OH/H_2O) = 2,7 V_{NHE} à pH<7 [12].

Cette méthode de réduction a des différentes avantages, tels que sa simplicité, sa homogénéité de réduction dans toute la solution et de sa reproductibilité, et aussi que la taille et la forme des nanoparticules métalliques obtenues peuvent être contrôlées par le contrôle des radiations appliquées et par la concentration des précurseurs et de stabilisateur [13].

- **Réduction par voie chimique**

Cette méthode consiste à une réduction directe ; avec un agent réducteur et en présence d'un stabilisateur ; d'un sel métallique dissout dans un solvant. La réduction chimique est la plus favorisée de toutes les méthodes chimiques utilisées pour synthétiser des nanoparticules métalliques en raison de la disponibilité de l'agent réducteur et de l'agent stabilisant, d'un côté, et des conditions et techniques de synthèse simples, d'autre côté. Aussi, La morphologie, et la stabilité des nanoparticules obtenues dépendent de la nature de l'agent stabilisant et des conditions réactionnels utilisées comme le pH et la température de la réaction et les rapports molaires : agent stabilisateur/ précurseur et agent réducteur/précurseur [14].

La synthèse des nanoparticules métalliques se fait en deux étapes :

❖ L'utilisation d'agents réducteurs tels que les acides oxalique et citrique, les borohydrures comme le $NaBH_4$, l'hydrazine, les polyols, le peroxyde d'hydrogène, les sulfites, le monoxyde de carbone, etc. [15].

❖ L'utilisation d'agents de stabilisation tels que des ligands soufrés (principalement les thiolates) [16], les polymères [17] et le citrate trisodique dihydraté, les ligands phosphorés, les tensioactifs (CTAB). Ils stabilisent les nanoparticules en éliminant le phénomène d'agrégation par la création d'une force répulsive qui contrôle la vitesse de la formation des nanoparticules, la taille et la forme géométrique. Il est possible que l'agent stabilisant soit la même molécule qui agit comme agent réducteur [18].

I.3. Résonance plasmonique de surface localisée (LSPR)

En 1857 à l'institut Royal, Faraday a publié le premier papier scientifique dans lequel il a étudié les propriétés optiques des solutions colloïdales d'or, ainsi que l'influence de la taille et de la dispersion des molécules fluides, '*Light has a relation to the matter which it meets with in its*

course, and is affected by it, being reflected, deflected, transmitted, refracted, absorbed ' 'Michael Faraday' [3].

Ensuite, au 20ème siècle, Gustav Mie [4], inspiré par les travaux de Faraday, a publié un article où elle a proposé une solution analytique par les équations de Maxwell. Une solution conçue pour décrire les phénomènes d'adsorption et de désorption de la lumière par les particules sphériques, ces phénomènes générés suite à l'interaction d'une onde électromagnétique.

Ces solutions ont été ensuite généralisées aux particules de forme sphéroïdale par Gans [19] et sont basées sur le modèle de Drude [20,21], qui décrit, par un modèle purement classique le transport électronique dans les conducteurs. Ensuite en 1952, Pines et al. [22] ont publié un article discutant l'oscillation des électrons dans un gaz dense d'électrons, et c'était la première utilisation de terme *plasma*.

Les nanostructures plasmoniques se caractérisent principalement par leur capacité à absorbé la lumière visible suite au résonance plasmonique de surface localisée (LSPR), en physique du solide, le plasmon représente l'oscillation collective d'une charge libre dans un métal. La charge électrique positive dans le métal est fixe tandis que l'électron est libre de se déplacer autour d'elle, si on applique un champ électrique incident ; sous forme d'une source lumineuse ; les électrons libres à la surface du métal vibrent collectivement, donnant naissance à un plasmon de surface (Figure I.3) [1].

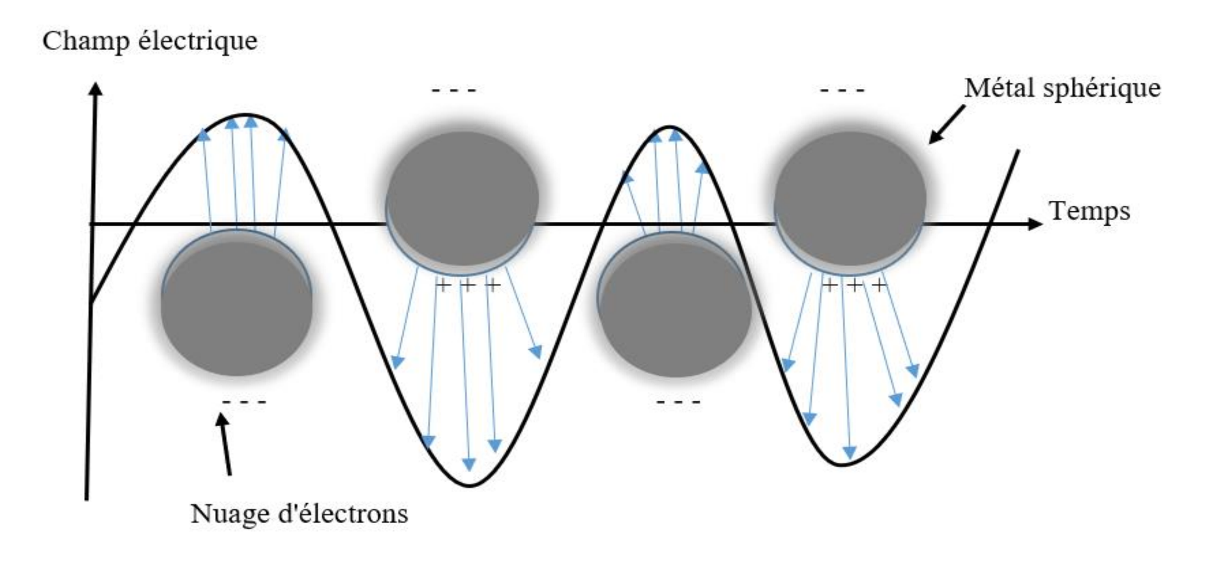


Figure I.3 : Mécanisme de la résonance plasmon de surface localisée (LSPR) [1].

Suite au fait que les électrons sont également des particules avec un champ électrique provenant de la vibration des électrons libres, et que le champ électrique externe appliqué résonne, le phénomène résultant est appelé résonance plasmonique de surface qui se produit à la surface du métal. En d'autres termes, un plasmon est la quantification de l'excitation longitudinale et/ou transversale collective d'un gaz d'électrons conducteur dans un métal [1].

I.4. Micro-ondes

Depuis 1947, l'intégration du rayonnement micro-ondes comme une source de chauffage est devenue un intérêt de recherche scientifique, et l'utilisation du chauffage par micro-ondes est devenue de plus en plus courante.

Les micro-ondes sont un rayonnement électromagnétique situé entre les ondes radio et les fréquences infrarouges du spectre électromagnétique, dont les longueurs d'onde sont comprises entre 1 m et 1 mm, cela correspond à des fréquences comprises entre 0,3 et 300 GHz (Figure I.4).

Etant donné que des appareils tels que les appareils sans fil, la radio par satellite et le contrôle du trafic aérien fonctionnent dans cette région, la majorité des fours à micro-ondes à usage domestique, industriel et scientifique opèrent à une fréquence de 2,45 GHz afin de ne pas interférer avec les instruments de télécommunication et les radars.

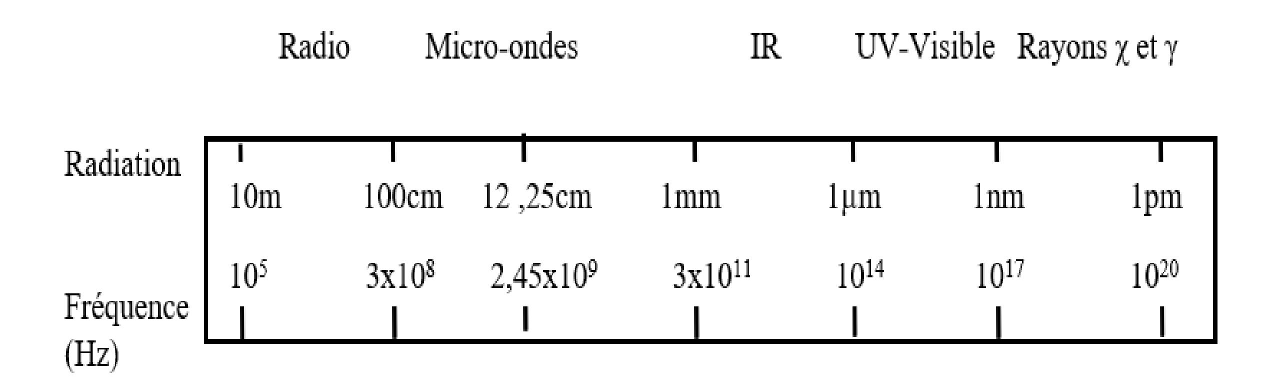


Figure I.4 : Région du spectre électromagnétique avec une échelle approximative.

I.4.1. La chimie des micro- ondes

Le radiations micro-ondes sont reflétées, transmises et/ou absorbées par la matière. Ce type de chauffage repose sur le pouvoir des substances, telles que les solvants, à absorber l'énergie des micro-ondes et à convertir cette énergie électromagnétique en énergie thermique. La collision entre l'énergie micro-ondes absorbée et les molécules présentes dans le solvant créé des zones localisées à haute température qui fournissent un chauffage volumétrique interne (énergie cinétique) [23].

L'usage de l'eau en tant que solvant dans la synthèse assistée par micro-ondes nous permet d'adopter les principes de la chimie verte, et d'ailleurs la plupart des synthèses par micro-ondes de matière inorganique se fait en solution aqueuse [24].

Lors de l'irradiation par micro-ondes, les molécules du solvant, spécialement l'eau, s'orientent avec le champ électrique oscillant, ce qui produit une rotation moléculaire. La rotation d'une molécule à haute fréquence peut influencer sur les propriétés de translation des molécules voisines dans le liquide via les forces intermoléculaires résultant de la liaison hydrogène et des fortes d'interactions dipôle-dipôle. Une augmentation de l'énergie de translation de la seconde molécule provoque une diminution de l'énergie de rotation de la première molécule, et le frottement entre les molécules par les interactions intermoléculaires produit un chauffage et une élévation de température.

Donc, il est important de noter que l'échauffement diélectrique par micro-ondes n'est pas un phénomène de mécanique quantique localisé à un seul centre moléculaire, mais c'est une propriété collective qui se produit de manière semi-classique et implique un ensemble de molécules [25].

Suite aux résultats de Guedye [26], Majetich [27] et leurs collaborateurs en 1986, qui ont étudié l'impact du changement des conditions réactionnelles par micro-ondes des réactions organiques, l'utilisation du chauffage diélectrique par micro-ondes en chimie organique, inorganique, et organométallique s'est développée très rapidement.

En 1995, la méthodologie de Guedye et al. [26] avait été appliquée à la chimie organométallique [28], à la cyclisation de Fischer [29], à l'halogénation d'alcènes et d'alcynes [30] et aux réactions Tipson-Cohen [31].

La synthèse assistée par micro-ondes a été appliquée presque exclusivement à la synthèse de composés organiques, mais, les avantages aperçus pendant l'application de cette méthode, tels que : le contrôle de la température et l'irradiation, le transfert directe et rapide d'énergie vers les molécules, ce qui élimine l'effet des parois et les gradients thermiques et assure une homogénéité de température dans le milieu réactionnel, offrent des opportunités et des grands avantages dans la synthèse inorganique, y compris les nanoparticules métalliques.

La synthèse des matériaux assistée par micro-ondes est apparue comme une nouvelle approche en chimie pour la fabrication de matériaux, principalement en phase liquide, dans des solvants de polarités différentes ; y compris l'eau [32]. Récemment, l'application de la chimie des

micro-ondes a été généralisée afin d'inclure la synthèse de nanomatériaux, de nanoparticules de métal/oxyde métallique et de nanostructures.

I.4.1.1. Synthèse des nanoparticules de cuivre par micro-ondes

Ces dernières années, les chercheurs se sont particulièrement intéressés aux nanoparticules de cuivre et à ses oxydes (CuO, Cu_2O) à cause de leurs propriétés physiques et chimiques particulières, et de leurs applications en électronique [33], dans les capteurs de gaz [34], dans la transformation de l'énergie solaire [35], en optique [36], en catalyse [37], en médecine [38] et en biologie [39]. L’oxyde de cuivre et le dioxyde de cuivre en tant qu’oxydes d’un métal de transition, constituent la base des super conducteurs et semi-conducteurs respectivement [33].

Il est très difficile d'obtenir des nanoparticules de cuivre uniformes et bien dispersées à des concentrations élevées de précurseurs par réduction à l'hydrazine ou à l'hydrogène avec les méthodes conventionnelles. Dans la réaction aqueuse et le procédé polyol, un polymère soluble approprié (par exemple, PVP) est généralement ajouté comme agent protecteur afin de produire des particules de cuivre de taille nanométrique, cette méthode est très lente et nécessite un reflux pendant plusieurs heures à température plus élevée, ce qui soulève le problème de la difficulté d'éliminer le polymère de la surface des particules par simple lavage.

La synthèse de nanoparticules de Cu stables reste un défi, car elles s'oxydent facilement lors de réaction hydrothermale à des conditions conventionnelles, et à cause de leurs propriétés catalytiques, qui dépendent essentiellement de leur taille, morphologie, surface spécifique et de la méthode de synthèse, il s’avère alors essentiel d’adopter une voie de synthèse « verte » pour la préparation de nanoparticules de Cu à température ambiante ou peu élevée en utilisant des stabilisants écologiques et biocompatibles à courte durée, ce qui empêche l’oxydation les nanoparticules.

Les nanoparticules de cuivre ont été élaborées par micro-ondes avec voie ‘verte’ en utilisant un extrait de plante comme agent réducteur et stabilisateur [40], les nanoparticules obtenues ont présentés une résonance plasmonique de surface et une activité antibactérienne intéressantes avec des bactéries gram positives et gram négatives à des concentrations micromolaires. En utilisant le pouvoir chélatant et réducteur d'un alcool polydenté (par exemple, le diéthylèneglycol) avec des additifs écologiques comme l'acide ascorbique (agent réducteur), des nanoparticules colloïdales de cuivre ont été synthétisées avec des rendements très élevés et une stabilité durable pour des mois [41].

Les conditions de synthèse influencent la taille des nanoparticules, leurs caractéristiques catalytiques et optiques, et les rendements de réaction. Les micro-ondes fournissent un chauffage rapide et uniforme des réactifs et du solvant, et accélèrent ainsi la réduction des précurseurs métalliques et la nucléation des agrégats métalliques, ce qui se traduit par des nanostructures monodispersées avec des caractéristiques contrôlées.

I.4.2. Différence entre chauffage conventionnel et chauffage par micro-ondes

Traditionnellement, la synthèse chimique est réalisée via un chauffage par conduction avec une source de chaleur externe (par exemple un bain d'huile ou un chauffe-ballon), il s'agit d'une méthode relativement lente et inefficace pour transférer de l'énergie dans le système réactionnel. Dans le chauffage conventionnel, les molécules qui sont en contact directe avec les parois du récipient sont d'abord chauffées au moyen du flux de chaleur provenant des sources de chaleur externes, la transmission de l'énergie dépend des courants de convection et de la conductivité thermique des différents matériaux jusqu'à ce que la température de l'ensemble de l'échantillon soit homogène (Figure I.5a). Dans ce cas, le processus de chauffage est long et suite à cet échauffement propagé, il y a toujours un gradient de température entre la surface extérieure et le noyau [42].

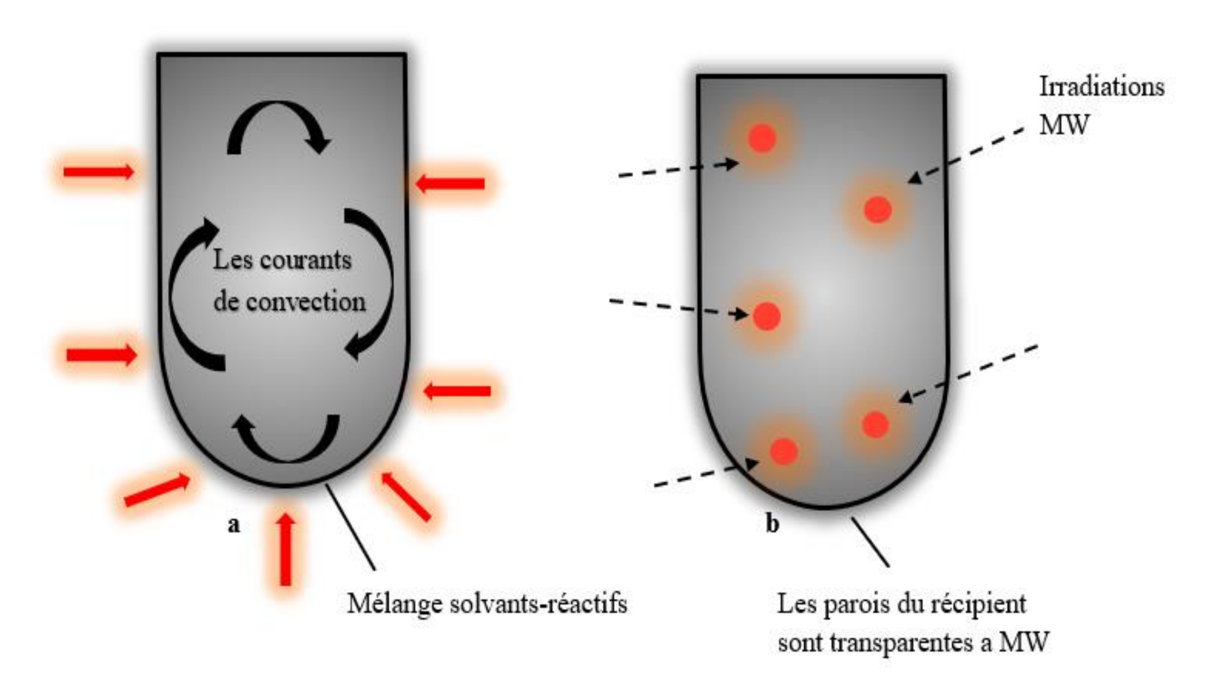


Figure I.5 : Comparaison entre : (a) chauffage conventionnel, (b) chauffage à micro-ondes.

Par contre, l'irradiation par micro-ondes produit un chauffage interne efficace par un couplage direct de l'énergie des micro-ondes avec les molécules (solvants, réactifs, catalyseurs) présentes dans le mélange réactionnel, par conséquent, dans tout le milieu réactionnel, la température augmente homogènement et simultanément (Figure I.5b). Étant donné que les cuves de réaction utilisées dans les réacteurs à micro-ondes sont généralement constituées de matériaux (presque) transparents aux micro-ondes tels que le verre borosilicaté, le quartz ou le téflon, le rayonnement traverse les parois de la cuve. Si la cavité micro-ondes est bien conçue, l'augmentation de la température sera uniforme dans tout l'échantillon [42].

I.4.3. Effet des irradiations par micro-ondes

Le remplacement de l'énergie classique par l'énergie à micro-ondes dans les réactions chimiques a montré de grands avantages en termes de : pureté, homogénéité de solution, taille et forme contrôlées et enfin propriétés mécaniques et électriques.

Il est certain que la température de réaction et le type de chauffage influencent la nucléation et la croissance des cristaux, et par conséquent la taille et la forme des cristaux du produit final. Il a été prouvé que les taux de nucléation et de cristallisation sont affectés par le chauffage par couplage dipolaire direct de l'énergie micro-ondes [43]. De plus, le chauffage homogène et volumétrique provoque des homogénéités pendant la formation des cristaux, ce qui améliore le processus de nucléation et assure la distribution de tailles étroites [44]. À cet égard, un temps d'irradiation prolongé augmente la taille des particules formées, par conséquent, pour bien contrôler la taille des cristaux, il est juste demandé d'appliquer une courte durée d'irradiation.

Depuis les premières utilisations de la synthèse par micro-ondes, des différences de vitesse de formation et de distribution des nanoparticules obtenues par cette technique et de celles obtenues par les méthodes conventionnelles ont été observées et ont conduit à des spéculations sur l'existence d'effets micro-ondes dits ‘spécifiques’ ou ‘non thermiques’ [45].

Il a été alors admis que ces améliorations lors du chauffage par micro-ondes sont le résultat d'effet thermique-cinétique, en d'autres termes, elles sont produites puisque l'irradiation de matières polaires/mélanges réactionnels dans un champ de micro-ondes provoque une augmentation rapide du mélange réactionnel, de même, il existe des effets micro-ondes dits ‘spécifiques’ qui ne peuvent pas être reproduits par un chauffage conventionnel et qui est dû à un caractère unique de chauffage diélectrique par micro-ondes [44].

Par contre, les effets non thermiques (ou les effets athermiques) ont été identifiés comme résultant d'une interaction directe d'un champ électrique avec des molécules spécifiques dans le milieu réactionnel qui n'est pas lié à un effet de température macroscopique. Ces effets peuvent être expliqués par la présence d'un champ électrique qui entraîne des effets d'orientation des molécules dipolaires et modifie son énergie d'activation pour certains types de réactions [46].

Donc, on peut classer les effets observés lors d'une réaction chimique assistée par micro-ondes en trois catégories :

- ❖ **Effets micro-ondes spécifiques** : ils sont définis comme des accélérations de transformations chimiques dans un champ de micro-ondes qui ne peuvent pas être obtenues ou reproduites par un chauffage conventionnel, mais qui sont essentiellement encore des effets thermiques [47].
- ❖ **Effets thermiques (cinétique)** : ils sont dû aux températures élevées qui peuvent être rapidement atteintes lors de l'irradiation de matériaux polaires dans un champ micro-ondes, de plus, le chauffage se fait à l'échelle moléculaire et la température du milieu réactionnel est homogène [46].
- ❖ **Effets micro-ondes non thermiques (athermiques)** : ce sont les effets non thermiques (comme l'orientation) résultant d'une interaction directe d'un champ électrique avec des molécules spécifiques dans le milieu réactionnel. Celles-ci sont classées comme des accélérations de transformations chimiques dans un champ de micro-ondes qui ne peuvent être rationalisées ni par des effets purement thermiques/cinétiques ni par des effets micro-ondes spécifiques [46].

I.5. L'application des nanoparticules

Les différentes caractéristiques des nanoparticules par rapport aux métaux en vrac sont résumées ci-dessous [48] :

- ❖ **Fonction optique** : la modification de la forme, de la taille et du degré d'agglomération des nanoparticules métalliques affecte significativement Le plasmon d'absorption de surface (LSPR). Les nanoparticules qui ont une longueur d'onde inférieure à celle de la lumière peuvent être utilisées pour fabriquer des matériaux conducteurs à pénétration élevée.
- ❖ **Fonction catalytique** : L'efficacité d'une réaction catalysée par nanoparticules peut être améliorée car la surface spécifique de ces nanoparticules est grande comparativement à celles des particules existantes ; un catalyseur est hyperactif et à haute sélectivité si sa surface spécifique est régulière au niveau atomique : par exemple, des nanoparticules d'or.

- ❖ **Fonction thermique** : Lorsque les particules ont un faible diamètre (inférieur à 10 nm), le point de fusion est également inférieur à celui d'un métal en vrac. Le câblage électronique peut être réalisé avec des nanoparticules à point d'ébullition bas, par exemple un polymère.
- ❖ **Fonction électrique** : la température de transition de la supraconductivité augmente lorsque le diamètre des particules est petit.
- ❖ **Fonction mécanique** : on peut augmenter la résistance mécanique en mélangeant des nanoparticules ayant des caractéristiques mécaniques améliorées avec des métaux ou des céramiques.
- ❖ **Fonction magnétique** : La force d'attraction d'un métal magnétique augmente si le diamètre des particules diminue. De plus, un aimant permanent peut être réalisé si la taille de ses nanoparticules est plus petite que le domaine magnétique amené à magnétiser.

I.5.1. Utilisation dans la catalyse

Les métaux de transition et leurs oxydes sont des catalyseurs potentiels en catalyse hétérogène. Les oxydes métalliques possèdent des propriétés de surface intéressantes ; comme la possibilité de former des liaisons covalentes et ioniques, le caractère oxydant/réducteur des cations, l'acidité et la basicité de surface, la présence de lacunes cationiques et anioniques…etc ; et sont censés d'être bénéfiques pour leur application en catalyse.

Les oxydes de métaux de transition 3d tels que les oxydes de Ni, Cu et Fe présentent une composition non stœchiométrique entraînant la présence de défauts structuraux (indice de maille). De tels défauts, lorsqu'ils sont présents à la surface de l'oxyde, améliorent le transport des électrons et assurent une meilleure conductivité électrique [49]. De plus, les catalyseurs à base d'oxyde de métal de transition sont plus résistants à la désactivation par empoisonnement que les catalyseurs à base de métal noble [50].

I.5.2. Applications biomédicales

I.5.2.1. Imagerie

Grâce à leurs propriétés physiques (notamment optiques et magnétiques), les particules à l'échelle nanométrique sont potentiellement intéressantes pour diverses applications biomédicales. Les nanoparticules magnétiques peuvent être utilisées en imagerie par résonance magnétique (IRM), grâce à leurs propriétés de contraste améliorées, des nanocristaux de magnétite Fe_2O_3 de 12 nm synthétisés à partir de $Fe(CO)_5$ ont été utilisés comme agents de contraste IRM après activation avec des ligands hydrophiles permettant leur dispersion en milieu aqueux. Ils ont été

utilisés comme des sondes nanocristallines magnétiques non cytotoxiques et très efficaces pour le marquage intracellulaire et le suivi IRM in vivo [51].

Les nanoparticules de MnO qui ont une taille de 10 à 30 nm ont été synthétisées par la décomposition thermique du complexe Mn-oléate et encapsulées dans le PEG-phospholipide [52], ces nanoparticules ont été utilisées comme des agents de contraste en IRM et des agents de délivrance de l'ADN et/ou des médicaments aux cellules du poumon, et ont prouvé que la diminution du temps de relaxation longitudinale et transversale des nanoparticule ; qui est liée directement a leurs taille ; influe sur le contraste IRM.

I.5.2.2. Traitement médicale

La recherche médicale s'est principalement focalisée sur les nanoparticules des métaux suivants : or, ruthénium, cuivre, argent et platine, et sur les nanoparticules d'oxydes métalliques comme Fe_3O_4 et TiO_2. Ces nanoparticules ont présenté une grande bioactivité, comme l'activité antibactérienne [53], antivirale [54]. Les nanoparticules métalliques présentent une excellente inhibition de diverses cellules cancéreuses, ainsi qu'une grande capacité d'imagerie pour suivre ou étiqueter les tissus tumoraux, ce qui montre que les nanoparticules métalliques ont un énorme potentiel pour agir comme agents anticancéreux efficaces en chimiothérapie.

I.5.3. Détection de gaz

Les détecteurs chimiques résistifs basés sur des semi-conducteurs à oxyde métallique attirent une attention particulière pour leur simplicité, faible coût, leur petite taille et leur capacité à être intégrés dans des appareils électroniques. Ces détecteurs sont des dispositifs dans lesquels les propriétés de transport électrique de la couche de détection MOS sont modifiées lors du contact avec des gaz réducteurs ou oxydants. L'efficacité de détection de gaz du MOS change radicalement entre la forme en vrac et la forme nanostructurée du matériau. En effet, le même matériau ayant des tailles, des formes et des surfaces exposées différentes (par exemple, des grains, des nanoparticules, des nanofils, etc.) présente généralement un comportement électrique [55], de détection [56] et catalytique [57] différents.

Les oxydes métalliques nanocristallins sont actuellement utilisés dans la catalyse et les capteurs de gaz à cause de leur surface spécifique qui améliore le rapport surface/volume par rapport aux matériaux à l'échelle micro. Les oxydes de tungstène qui ont été préparés part le chlorure ou d'alcoolate de tungstène dans l'alcool, sont des oxydes semi-conducteurs pertinents pour les applications de détection de gaz [58].

I.6. Les nanoparticules de cuivre sous leurs différentes formes

I.6.1. Le cuivre

Le cuivre est le 29ème élément du tableau périodique des éléments. Il a une structure cristalline cubique à faces centrées (Figure I.6) et une densité de 8,96 $g.cm^{-3}$. A cause de sa conductivité électrique élevée (6.10^7 S/m) et sa ductilité, le cuivre est largement utilisé dans le câblage électrique et les appareils électroniques. De plus, en tant qu'excellent conducteur thermique, il est le plus couramment employé pour la production des dissipateurs thermiques.

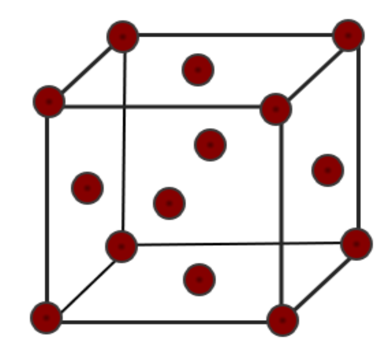


Figure I.6 : Illustration de la configuration cristallographique du cuivre.

A l’air sec, le cuivre s'oxyde principalement en Cu_2O et CuO avec une couleur noircie. En outre, avec l'oxygène (O_2), le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O), des produits intermédiaires tels que l'hydroxyde de cuivre ($Cu(OH)_2$) et l'hydroxyde de carbonate de cuivre ($Cu_2(OH)_2CO_3$) pourraient se former.

I.6.2. Les oxydes de cuivre

L'oxyde de cuivre I (cuprite) (Figure I.7a), Cu_2O, cristallise dans une structure cubique. La cellule unitaire contient 2 unités Cu_2O, avec un paramètre de maille de 4,26 Å et une densité de 6 $g.cm^{-3}$. Le Cu_2O possède une bande interdite égale à 2,09 eV et une masse moléculaire de 143,092 g/mol.

L'oxyde de cuivre II (ténorite), CuO, cristallise dans une structure monoclinique (Figure I.7b) avec une densité de 6,51 $g.cm^{-3}$ et un poids moléculaire de 79,55 g/mol. La cuprite peut être formé soit par l’oxydation direct de cuivre métallique et lors de sa transition de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou à partir du Cu_2O lorsqu'il change se phase, suivant différents paramètres notamment la température et la durée de l'oxydation. Le CuO étant un semi-conducteur naturel de type p, sa bande interdite se situe entre 1,2 eV et 1,6 eV.

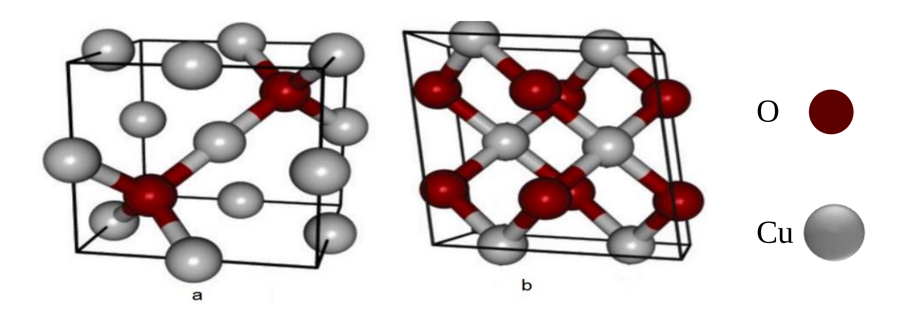


Figure I.7 : Illustration de la structure cristallographique de : (a) Cu_2O, (b) CuO.

I.6.3. Les applications des nanoparticules de cuivre

I.6.3.1. Activité antibactérienne

Les nanoparticules de cuivre présentent une inhibition contre différentes bactéries gram-négatives et gram-positives. Yun et ses collègues [59] ont rapporté que les nanoparticules de cuivre activées par la glucosamine irradiée par les UV (GlcN-CuNPs) possédaient une activité antibactérienne accrue par rapport aux nanoparticules de cuivre non activées, confirmant leur potentiel en tant qu'agents anti-infectieux pour la protection des instruments médicaux et dans le traitement de l'eau et le domaine agroalimentaire. L'utilisation de CuNPs avec d'autres antibiotiques pourrait être efficace pour contrôler les infections chroniques et persistantes causées par des agents pathogènes multirésistants [60].

I.6.3.2. Activité anticancéreuse

Actuellement, les nanoparticules de cuivre sont principalement appliquées et étudiées dans le cadre de différents programmes de traitement des tumeurs en raison de leur grande activité anticancéreuse. Il a été observé que les nanoparticules de cuivre synthétiques peuvent déclencher la dégradation de l'ADN et provoquer ainsi une mort cellulaire apoptotique chez les cellules cancéreuses. Les nanoparticules dégradent l'ADN selon un mécanisme médié par l'oxygène singulet, bien qu'en l'absence d'agents externes comme le peroxyde d'hydrogène ou l'ascorbate [61].

Il a été constaté qu'une autophagie des lignées cellulaires MCF-7 du cancer du sein humain est induis par les nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO), selon un processus dépendant du temps et de dose, qui est une stratégie de survie pour ces cellules, ainsi l'inhibition de l'autophagie conduit à l'apoptose [62]. Une catégorie de nanoparticules de sulfure de cuivre (CuS) de petite taille possédant un caractère hydrophobique a été préparé, ces nanoparticules sont très solubles dans l'eau, avec une stabilité et une biocompatibilité importante, ainsi que d'excellents effets de

conversion photothermique après exposition à un laser de 80 861 nm. En outre, après activation intraveineuse à des souris, les nanoparticules CuS@DSPE-PEG ont ciblé passivement le site tumoral et les tissus tumoraux ont pu être efficacement ablatés sous irradiation laser. Ces résultats suggèrent que les nanoparticules CuS@DSPE-PEG peuvent agir comme un agent photothermique idéal pour la thérapie photothermique du cancer [63].

I.6.3.3. L'imagerie moléculaire

Une autre application clinique importante des nanoparticules de cuivre est l'imagerie moléculaire. Ku et al. [64] ont trouvé que l'application de nanoparticules de CuS semi-conductrices pour la tomographie photoacoustique (PAT) ; qui est une modalité d'imagerie moléculaire émergente ; a permis de visualiser le cerveau de souris après injection intracrânienne. Le groupe de Yu et al. [65] ont développé plusieurs méthodes de détection de l'activité enzymatique en utilisant la dégradation induite par les enzymes des échafaudages de l'ADN double brin (ADNdb) pour préparer de nanoparticules de cuivre.

I.6.3.4. Transporteur de médicament

Les nanoparticules de sulfure de cuivre (CuS) ont attiré l'attention dans le domaine biomédical par leurs propriétés fascinantes, qui ont été principalement explorées jusqu'à présent pour des applications liées à l'énergie et à la catalyse. Les nanoparticules de CuS ont trouvé de nombreuses applications *in vitro*, notamment dans la détection de biomolécules, de produits chimiques et d'agents pathogènes. Les utilisations *in vivo* des nanoparticules de CuS ont également été explorées dans les études précliniques, notamment : l'imagerie moléculaire à l'aide de diverses techniques, la thérapie du cancer basée sur les propriétés photothermiques du CuS, ainsi que la délivrance de médicaments et les applications théranostiques [66].

Un nouveau type de méthode de délivrance transdermique améliorée par ablation thermique est développé sur la base de nanoparticules de sulfure de cuivre creuses (HCuSNP) avec des effets de couplage photothermique intenses. La perturbation de la peau par ablation photothermique médiée par le HCuSNP augmente considérablement la perméabilité de l'hormone de croissance humaine. Cette technique offre des possibilités intéressantes pour l'administration de médicaments macromoléculaires et de vaccins [67].

I.6.3.5. La catalyse

Les nanoparticules de cuivre et ses oxydes sont surtout utilisées pour leurs propriétés catalytiques. Elles offrent différentes possibilités d'application en catalyse comme : la photocatalyse, la cycloaddition, la réaction d'oxydation et de réduction, etc.

Les catalyseurs à base de cuivre sont actifs dans une large gamme de réactions d'oxydation catalytique, notamment l'oxydation totale du monoxyde de carbone, des hydrocarbures chlorés, des hydrocarbures, des alcools et des oxydes d'azote. Les réactions de réduction du dioxyde de soufre peuvent également être catalysées par l'oxyde de cuivre [68].

Il a été prouvé que l'électron non apparié de OH· réagit avec les acides gras insaturés dans la membrane cellulaire, ce qui entraîne les dommages structurels [69]. Les nanoparticules d'oxyde de cuivre contribuent à la génération de dérivés réactifs de l'oxygène (DRO) [69]. La production d'espèces réactives de l'oxygène telles que le radical hydroxyle (OH·) s'achève par la réaction intercellulaire de type Fenton où le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est catalysé par Cu^{+} (qui devient alors Cu^{+2}).

I.6.3.6. Traitement des eaux usées

D'après l'organisation mondiale de la santé (OMS), 80% des maladies humaines sont dues à la consommation d'eau polluée [70]. L'eau polluée peut contenir différents types de contaminants, exemple de : contaminants biologiques (algues, bactéries, virus, parasites, etc.), contaminants radiologiques (césium, plutonium, uranium, etc.), contaminants inorganiques (fluoride, arsenic, chrome, cuivre, mercure, etc.), et les contaminants organiques (les colorants, tensioactif, pesticides, les déchets domestiques, les déchets industrielles, …etc.).

L'élimination des polluants des eaux se fait selon deux techniques majeures, adsorption ou dégradation (catalyse), les nanoparticules de cuivre, avec leur surface élevée, leur solubilité, et leur nombre important de sites actifs, représentent un bon catalyseur pour la dégradation des colorants. En outre les nanoparticules d'oxyde de cuivre ont attiré l'attention des utilisateurs grâce à leur disponibilité, leur rentabilité et leurs propriétés chimiques similaires à celles de l'argent et de l'or [71].

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre (I) (Cu_2O) ; qui ont une taille de 8,8 nm ; ont été synthétisées avec succès et elles ont montré un excellent potentiel de dégradation pour les colorants industriels (bleu de méthylène) [72]. Également, les nanoparticules de cuivre préparées par la

méthode verte, peuvent dégrader efficacement plus de 85 % des colorants azoïques, rouge congo, bleu de coomassie et cristal violet [73,74].

L'utilisation des nanoparticules métalliques mixtes à base de cuivre représentent une stratégie effective pour dissoudre certains problèmes des polluants organiques, comme : une faible activité catalytique, gamme de pH limitée et une faible reproductibilité. Les catalyseurs bimétalliques cuivre/fer ont présenté une dégradation jusqu'à 98% de rhodamine B après 18 minutes avec la possibilité de réutilisation pour 5 cycles [75].

Des nanoparticules de Cu/ZnO biosynthétisées ont montré une forte activité catalytique pour la dégradation des colorants comme le rouge congo et le bleu de méthylène à température ambiante. Ce catalyseur n'a montré aucune dégradation de son degré de dégradation des colorants lors de son récupération et réutilisation plusieurs fois [76]. L'activité catalytique des nanoparticules Cu/Al_2O_3 a été explorée pour la dégradation du 2,4-DNPH, du rouge congo et du bleu de méthylène en milieu aqueux à température ambiante, elles se sont trouvées être des catalyseurs très actifs. De plus, ils peuvent être récupérés et réutilisés plusieurs fois [77].

I.7. Les colorants

L'utilisation de colorants remonte à l'Antiquité, où des substances naturelles telles que des minéraux, des plantes et des insectes étaient utilisées pour teindre les textiles et d'autres matériaux, Avant le XIXème siècle, tous les colorants étaient d'origine naturel, ce n'est qu'en 1856 que les premiers colorants synthétiques firent leur apparition. L'aniline ; qui est le premier colorant synthétique ; a été préparée pour la première fois par le chimiste W.H. Perkin. [78]. Cette découverte initia une course à la synthèse de colorants. Aujourd'hui, environ 8000 colorants sont synthétisés chimiquement.

I.7.1. C'est quoi la couleur

La couleur est définie comme "*un phénomène de perception visuelle lumineuse qui permet de différencier des objets par ailleurs identiques* " [79], ce qui est essentiellement une propriété : la propriété de discrimination.

Les colorants se composent généralement de chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques comme des cycles benzéniques, qui sont conjugués entre eux. Chaque composante de cette structure interagit avec la lumière, et par conséquent, la molécule absorbe la lumière dans les domaines ultraviolet et visible, ce dernier détermine la couleur du colorant. Le chromophore est formé de liaisons simples ou doubles conjuguées de type π ou de complexes

métalliques. La composante auxochrome, comprenant des groupes d'atomes ionisables, est capable de modifier l'absorption du chromophore (voir Tableau I.1). En conséquence, les auxochromes sont responsables des effets hypsochromes, déplaçant l'absorption vers des longueurs d'onde plus courtes, ainsi que des effets bathochromes, déplaçant l'absorption vers le rouge (longueurs d'onde plus grandes).

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes impliquée pour la préparation des colorants [78].

Chromophores	Auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH_2)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-$NHCH_3$)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-$N(CH_3)_2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO_2 ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d’électrons

I.7.2. Classification chimique des colorants

La classification des colorants selon leur composition chimique repose essentiellement sur leur structure moléculaire, notamment sur la nature du groupe chromophore :

I.7.2.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont une classe de colorants organiques qui contiennent un ou plusieurs groupes azo (-N=N-) (Figure I.8A) dans leur structure moléculaire. Ces colorants sont largement utilisés dans diverses industries, y compris l'industrie textile, en raison de leur capacité à produire une large gamme de couleurs vives et saturées. Les colorants azoïques représentent la classe la plus importante et la plus utilisée de colorants synthétiques.

I.7.2.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont une classe de colorants organiques dérivés de la structure de base de l'anthraquinone (Figure I.8B). Ils sont largement utilisés dans diverses applications, notamment dans l'industrie textile pour teindre les fibres naturelles et synthétiques, ainsi que dans l'industrie des encres, des peintures et des cosmétiques. Les colorants anthraquinoniques présentent une bonne stabilité aux conditions environnementales et sont appréciés pour leurs couleurs vives et durables.

I.7.2.3. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont une classe de colorants organiques dérivés de l'indigo (Figure I.8C), un composé chimique naturellement présent dans certaines plantes, notamment l'indigotier. Ces colorants sont souvent utilisés dans l'industrie textile pour teindre les tissus en bleu, en raison de leur capacité à produire une teinte bleue intense et durable. Les colorants indigoïdes sont également utilisés dans d'autres applications, telles que la coloration des encres, des peintures et des plastiques.

I.7.2.4. Les colorants xanthénes

Les colorants xanthénoïdes sont une classe de colorants organiques dérivés de la structure xanthène, qui se compose de deux cycles benzéniques fusionnés avec un atome d'oxygène (Figure I.8D). Ils sont souvent utilisés dans l'industrie textile pour teindre les fibres, ainsi que dans d'autres applications telles que la coloration des encres, des peintures et des cosmétiques. Les colorants xanthénoïdes peuvent produire une gamme variée de couleurs vives et sont appréciés pour leur stabilité et leur résistance à la décoloration.

I.7.2.5. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés sont une classe de colorants organiques contenant des groupes nitro ($-NO_2$) ou nitroso (-NO) dans leur structure moléculaire (Figure I.8E). Ces groupes confèrent aux colorants des propriétés spécifiques, notamment des couleurs vives et des teintes durables. Les colorants nitrosés ont été largement utilisés dans l'industrie textile, mais leur utilisation a été restreinte en raison de préoccupations concernant leur sécurité et leur toxicité potentielles, en particulier dans le contexte alimentaire. Les colorants nitrés, quant à eux, sont souvent utilisés dans diverses applications industrielles, notamment pour la coloration des plastiques, des encres et des revêtements.

I.7.2.6. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines sont une classe de pigments organiques de couleur bleue à verte, qui se distinguent par leur structure en anneau macrocyclique contenant quatre groupes d'azote et des atomes de carbone. Ces composés sont largement utilisés comme colorants, notamment dans l'industrie des encres d'impression, des peintures, des plastiques, des textiles et des cosmétiques, en raison de leur stabilité, de leur résistance à la lumière et de leur capacité à produire des couleurs vives et durables. Les phtalocyanines sont également utilisées en tant que catalyseurs dans des réactions chimiques, et dans des applications telles que la photographie et la technologie des cellules solaires (Figure I.8F).

Figure I.8 : Exemples de structure chimique type colorant.

I.8. Impacts des rejets industriels

Entre 60% et 70% de tous les colorants disponibles sur le marché sont employés dans l'industrie textile. Les autres secteurs d'application incluent l'industrie alimentaire, la peinture, le bâtiment, l'automobile, l'impression, la cosmétique, l'industrie chimique et la plasturgie. Les colorants les plus répandus dans le textile sont des colorants azoïques contenant une ou plusieurs fonctions azo (-N=N-). Malgré leurs excellentes propriétés d'adhérence aux fibres textiles, ces colorants peuvent présenter des risques pour la santé, étant potentiellement toxiques, mutagènes et cancérigènes [80].

La contamination des eaux par les colorants demeure un problème prédominant, particulièrement dans les pays en développement qui n'ont pas encore pleinement adopté les principes du développement durable. C'est un défi majeur qui persiste. Il existe plusieurs méthodes de traitement des eaux usées telles que l'adsorption, l'oxydation électrochimique, la biodégradation, l'oxydation catalytique par voie humide, la coagulation chimique, l'osmose inverse et l'oxydation par réactif électro-Fenton. Cependant, ces techniques ne sont pas suffisantes et efficaces pour dégrader les colorants organiques en produits non dangereux car ils sont très stables, très résistants et peu solubles dans l'eau [81].

L'oxydation photocatalytique est un procédé d'oxydation avancé pour l'élimination des contaminants. Il s'agit d'un prétraitement utile pour les contaminants dangereux et non

biodégradables afin d'améliorer leur biodégradabilité. La photocatalyse a montré un grand potentiel en tant que technologie non-coûteuse, écologique et durable pour le traitement des eaux.

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu_2O) présentent une grande surface spécifique et accessible et une bande interdite (Eg = 2,1 eV à 4,2 K) [81], ce qui se traduit par une activité catalytique élevée et elles constituent la meilleure alternative aux semi-conducteurs actuellement utilisés comme l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc.

Références

[1] S. Horikoshi, N. Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, **2013**.
[2] D. Schaming, H. Remita, *Foundations of Chemistry* **2015**, *17*, 187.
[3] M. Faraday, *Philosophical Transactions of The Royal Society of London* **1857**, *147*, 145.
[4] G. Mie, *Annalen Der Physik* **1908**, *330*, 377.
[5] F. T. Geldasa, M. A. Kebede, M. W. Shura, F. G. Hone, *RSC Advances* **2023**, *13*, 18404.
[6] T. Siepenkoetter, U. Salaj-Kośla, X. Xiao, S. Belochapkine, E. Magner, *Electroanalysis* **2016**, *28*, 2415.
[7] F. Diao, X. Xiao, B. Luo, H. Sun, F. Ding, L. Ci, P. Si, *Applied Surface Science* **2018**, *427*, 1271.
[8] G. M. Veith, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, G. W. Ownby, N. J. Dudney, *Journal of Catalysis* **2005**, *231*, 151.
[9] A. I. Kostyukov, V. N. Snytnikov, A. P. Yelisseyev, A. V. Zhuzhgov, N. Y. Kostyukova, A. V. Ishchenko, S. V. Cherepanova, V. N. Snytnikov, *Advanced Powder Technology* **2021**, *32*, 2733.
[10] A. I. Kostyukov, V. N. Snytnikov, M. I. Rakhmanova, N. Y. Kostyukova, V. N. Snytnikov, *Optical Materials* **2020**, *110*, 110508.
[11] I. Lampre, H. Remita, *HAL (le Centre Pour la Communication Scientifique Directe)* **2021**.
[12] Z. Hai, Modification of Titania with Gold-Copper Bimetallic Nanoparticles and Preparation of Copper-Based Photocatalysts: Application in Water Treatment, **2013**.
[13] M. Clément, Calixarènes pour la synthèse radiolytique de nanoparticules métalliques. Chimie théorique et/ou physique, **2017**.
[14] Q. Liu, T. Yasunami, K. Kuruda, M. Okido, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2012**, *22*, 2198.
[15] P. Zhao, N. Li, D. Astruc, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 638.
[16] S. C. And, J. M. Sommers, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8816.
[17] C. M. Dang, K. K. Huynh, M. T. Dung, *Biological and Chemical Research* **2019**, 6, 111.
[18] M. Zhaleh, A. Zangeneh, S. Goorani, N. Seydi, M. M. Zangeneh, R. Tahvilian, E. Pirabbasi, *Applied Organometallic Chemistry* **2019**, *33*, DOI 10.1002/aoc.5015.
[19] R. Gans, *Annalen Der Physik* **1915**, *352*, 270.
[20] P. Drude, *Annalen Der Physik* **1900**, *306*, 566.
[21] P. Drude, *Annalen Der Physik* **1900**, *308*, 369.
[22] D. Pines, *Physical Review* **1952**, *85*, 338.
[23] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, **2002**. https://books.google.dz/books?id=8xEpAQAAMAAJ
[24] D. Rohilla, N. Kaur, A. Shanavas, S. Chaudhary, *Chemosphere* **2021**, *277*, 130202.
[25] J. Tierney, P. Lidström, *Microwave Assisted Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, **2009**. https://books.google.dz/books?id=CrfzIiN5qlgC.
[26] R. Gedye, F. E. Smith, K. C. Westaway, H. M. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 279.

[27] R. J. Giguere, T. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 4945.
[28] D. R. Baghurst, D. Michael, P. Mingos, M. J. Watson, *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, *368*, C43.
[29] R. A. Abramovitch, A. Bulman, *Synlett* **2002**, *1992*, 795.
[30] D. M. Ide, M. P. Eastlund, C. L. Jupe, R. A. Stockland, *Current Organic Chemistry* **2008**, *12*, 1258.
[31] L. H. B. Baptistella, A. Z. Neto, H. Onaga, E. A. M. Godoi, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 8407.
[32] P. Khoza, M. J. Moloto, L. Sikhwivhilu, *Journal of Nanotechnology* **2012**, *2012*, 1.
[33] X. Zheng, C. Xu, Y. Tomokiyo, E. Tanaka, H. Yamada, Y. Soejima, *Physical Review Letters* **2000**, *85*, 5170.
[34] J. Xu, Y. Xiang, W. Wei, Z. Wang, R. Yu, *Materials Research Bulletin* **2017**, *87*, 214.
[35] X. Zheng, X. Gao, Z. Huang, Z. Li, Y. Fang, Z. Zhang, *Solar Energy Materials And Solar Cells* **2021**, *226*, 111083.
[36] M. K. Ghosh, S. K. Sahu, I. Gupta, T. K. Ghorai, *RSC Advances* **2020**, *10*, 22027.
[37] A. Thakur, A. Kumar, P. Kumar, V. Nguyen, D. N. Vo, H. Singh, T.-D. Pham, N. T. T. Truc, A. Sharma, D. Kumar, *Materials Letters* **2020**, *276*, 128294.
[38] S. S. Biresaw, P. Taneja, *Materials Today: Proceedings* **2022**, *49*, 3501.
[39] R. Rajamohan, Y. R. Lee, *Journal of Molecular Structure* **2023**, *1276*, 134803.
[40] M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, C. Martelli, G. Baldi, *Journal of Nanoparticle Research* **2010**, *13*, 127.
[41] U. Chandra, Microwave Heating, Croatie, IntechOpen, **2011**. https://books.google.dz/books?id=4uqPDwAAQBAJ.
[42] Y. Zhu, F. Chen, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 6462.
[43] D. Bogdał, *Choice Reviews Online* **2006**, *44*, 44.
[44] A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis (Two Volume Set)*, Wiley-VCH, **2006**.
[45] A. De la Hoz, Á. Díaz-Ortiz, A. Moreno, *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, 164.
[46] C. O. Kappe, D. Dallinger, S. S. Murphree, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*, John Wiley & Sons, **2008**. https://books.google.dz/books?id=xu-On5fNePYC.
[47] M. Niederberger, N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*, Springer Science & Business Media, **2009**. https://books.google.dz/books?id=QLoNAKP3Eb4C
[48] O. Diwald, T. Berger, *Metal Oxide Nanoparticles, 2 Volume Set: Formation, Functional Properties, and Interfaces*, John Wiley & Sons, **2021**. https://books.google.dz/books?id=IoY_EAAAQBAJ.
[49] K. S. Chan, J. Ma, S. Jaenicke, G. Chuah, J. Y. Lee, *Applied Catalysis A: General* **1994**, *107*, 201.
[50] X. Michalet, F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* **2005**, *307*, 538.
[51] Y. Jun, Y. M. Huh, J. W. Choi, J. H. Lee, H. T. Song, S. Kim, S. Yoon, K. Kim, J.-S. Shin, J. S. Suh, J. Cheon, *Journal Of The American Chemical Society* **2005**, *127*, 5732.

[52] L. Mocan, I. Berindan-Neagoe, C. Matea, F. Tabaran, E. Kalman, C. Iancu, T. Mocan, *International Journal of Nanomedicine* **2014**, 1453.
[53] S. Wu, S. Rajeshkumar, M. Malini, M. Vanaja, *Artificial Cells Nanomedicine And Biotechnology* **2020**, *48*, 1153.
[54] H. H. Lara, L. Ixtepan-Turrent, E. N. Garza-Treviño, C. Rodríguez-Padilla, *Journal Of Nanobiotechnology* **2010**, *8*, 15.
[55] S. Min, T. H. Lee, S. Lee, J. B. Song, G.-Y. Lee, D. Zontar, C. Brecher, S. Ahn, *Composites Part B: Engineering* **2019**, *174*, 107003.
[56] M.I. Baraton, , L. Merhari, *Materials transactions* **2001**, 42, 8.
[57] D. Astruc, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 461.
[58] G. Lei, C. Lou, X. Liu, J. Xie, Z. Li, W. Zheng, J. Zhang, *Sensors And Actuators B: Chemical* **2021**, *341*, 129996.
[59] M. Veerapandian, S. Sathya, J.-H. Choi, K. Yun, *Chemical Engineering Journal* **2012**, *209*, 558.
[60] F. LewisOscar, D. MubarakAli, C. Nithya, R. Priyanka, V. Gopinath, N. S. Alharbi, N. Thajuddin, *Biofouling* **2015**, *31*, 379.
[61] G. P. Jose, S. Santra, S. K. Mandal, T. K. Sengupta, *Journal Of Nanobiotechnology* **2011**, *9*, DOI 10.1186/1477-3155-9-9.
[62] D. Laha, A. Pramanik, J. Maity, A. Mukherjee, P. Pramanik, A. Laskar, P. Karmakar, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* **2014**, *1840*, 1.
[63] Y. Huang, Y. Lai, S. Shi, S.-F. Hao, J. Wei, X. Chen, *Chemistry-An Asian Journal* **2014**, *10*, 370.
[64] G. Ku, M. Zhou, S. Song, Q. Huang, J. D. Hazle, C. Li, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7489.
[65] R. Hu, Y. Liu, R. Kong, M. Donovan, X. Zhang, W. Tan, G. Shen, R. Yu, *Biosensors And Bioelectronics* **2013**, *42*, 31.
[66] S. Goel, F. Chen, W. Cai, *Small* **2013**, *10*, 631.
[67] S. Ramadan, L. Guo, Y. Li, B. Yan, W. Lü, *Small* **2012**, *8*, 3143.
[68] M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain, *Atmospheric Environment* **2016**, *140*, 117.
[69] R. Hong, T. Kang, C. A. Michels, N. Gadura, *Applied And Environmental Microbiology* **2012**, *78*, 1776.
[70] S. J. Ahmadi, M. Outokesh, M. Hosseinpour, T. Mousavand, *Particuology* **2011**, *9*, 480.
[71] B. Malaikozhundan, V. N. Lakshmi, R. Krishnamoorthi, *Materials Today Communications* **2022**, *33*, 104348.
[72] M. Behera, G. Giri, *International Journal of Industrial Chemistry* **2016**, *7*, 157.
[73] K. Alsamhary, N. M. Al-Enazi, E. Alhomaidi, S. Alwakeel, *Environmental Research* **2022**, *207*, 112172.
[74] J. Yang, R. Huang, L. Wang, D. Luo, C. Wang, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, *10*, 107606.
[75] S. S. Momeni, M. Nasrollahzadeh, A. Rustaiyan, *Journal of Colloid And Interface Science* **2016**, *472*, 173.
[76] M. Nasrollahzadeh, Z. Issaabadi, S. M. Sajadi, *Composites Part B: Engineering* **2019**, *166*, 112.

[77] S. Triboulet, Etude Des Effets de Deux Types de Nanoparticules Métalliques Sur Des Macrophages Murins Par Une Approche Protéomique, **2013**.

[78] S. Hammami, Étude de Dégradation Des Colorants de Textile Par Les Procédés d'oxydation Avancée : Application à La Dépollution Des Rejets Industriels, **2008**.

[79] *Merriam-Webster Dictionary* **2024**. https://www.merriam-webster.com/dictionary/color

[80] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S. Ramesh, *Environmental Science And Pollution Research* **2013**, *20*, 2099.

[81] S. T. Omelchenko, Y. Tolstova, H. A. Atwater, N. S. Lewis, *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 431.

Chapitre II

L'Activité antioxydante

II.1. Les radicaux libres

Les radicaux libres sont des composés chimiques (atome, molécule, fragment de molécule) définis par la présence d'un ou de plusieurs électrons non appariés dans leur orbitales atomiques ou moléculaires, ce qui rend ces molécules très réactives et potentiellement nocives pour les cellules et les tissus, leur réactivité est considérablement augmentée par le besoin de combiner un autre électron pour atteindre la stabilité, selon un processus d'oxydation [1]. Des facteurs externes, tels que la pollution, la consommation d'alcool, les rayons UV, le régime alimentaire riche en graisses saturées et en sucre, ainsi que par des processus normaux du corps tels que la respiration cellulaire, peuvent être impliqués dans la formation de ces radicaux. La durée de vie de ces composés est très courte de l'ordre de la microseconde voire quelques nanosecondes [2].

La réactivité des radicaux libres est due à leur électron instable. Les radicaux libres réagissent rapidement avec les molécules de l'organisme pour stabiliser leur électron instable en arrachant un électron à d'autres molécules, ce qui peut les endommager. Cette réaction peut créer une série de réactions en chaîne qui peuvent entraîner des dommages importants aux cellules, aux membranes cellulaires, à l'ADN et aux protéines ; ce qui peut causer le vieillissement et même engendrer différentes maladies. Les antioxydants peuvent aider à réguler la réactivité des radicaux libres en fournissant des électrons pour stabiliser leur électron instable et limiter ainsi les risques qu'ils peuvent provoquer [3].

II.1.1. Production des radicaux libres

Il est important de noter que les radicaux libres sont également inhibés par des mécanismes de défense de l'organisme, comme les antioxydants naturels et les enzymes antioxydantes. Cependant, lorsque la production de radicaux libres dépasse la capacité de l'organisme à les éliminer, cela peut entraîner un stress oxydatif et des dommages cellulaires.

Dans les cellules, la principale source de production d'anion radicalaire superoxyde $O_2•^-$ est la chaîne de transport des électrons dans les mitochondries, où l'oxygène moléculaire (O_2) est réduit en $O_2•^-$ au cours de la première étape de la chaîne de transport des électrons. D'autres sources de production d'$O_2•^-$ incluent les réactions enzymatiques impliquant des oxydases et des peroxydases, ainsi que l'activation des cellules immunitaires telles que les neutrophiles [4].

Sur le plan chimique, l'$O_2•^-$ peut être produit par la réaction entre l'oxygène et des composés réducteurs tels que les métaux de transition ou certains dérivés organiques tels que le fer et le cuivre.

Le radical monoxyde d'azote (NO•) peut être produit de plusieurs manières, notamment par des processus biologiques et chimiques. Dans le corps humain, le NO• est produit par l'action de l'enzyme appelée oxyde nitrique synthase sur l'acide aminé L-arginine [5], en présence d'oxygène et de cofacteurs tels que le BH_4. Ce processus, appelé "synthèse d'oxyde nitrique endogène", se produit principalement dans les cellules endothéliales qui tapissent les parois des vaisseaux sanguins, ainsi que dans les neurones et les cellules musculaires lisses.

En dehors du corps humain, le NO• peut être produit par des réactions chimiques impliquant des oxydes d'azote (NO_x), tels que le dioxyde d'azote (NO_2) et le monoxyde d'azote (NO), en présence d'oxygène et de lumière du soleil ou de catalyseurs.

Le radical hydroxyle (OH•) est un radical libre qui se compose d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène. C'est un oxydant très puissant, capable de réagir avec de nombreux composés organiques et inorganiques, tels que les acides aminés, les protéines, les lipides, l'ADN et les glucides. Il est souvent impliqué dans des réactions d'oxydation et de dégradation dans les systèmes biologiques et environnementaux, telles que la réaction de Fenton, et peut causer des dommages importants aux cellules et aux tissus s'il n'est pas contrôlé par des mécanismes de défense des antioxydants. Le radical hydroxyle peut être produit par diverses sources, notamment l'irradiation de l'eau ou des molécules organiques par des rayons ultraviolets ou des radiations ionisantes, ou par des réactions chimiques impliquant des espèces oxydantes telles que le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux [6].

II.2. Stress oxydant

En conditions physiologiques, les dérivés réactifs de l'oxygène (DRO) sont régulés dans l'organisme par le rapport entre leur taux de production et leur taux d'élimination : le maintien de l'équilibre pro-oxydant/anti-oxydant, parfois appelé statut redox. Le stress oxydant est un état biologique dans lequel le niveau des dérivés réactifs de l'oxygène, telles que l'anion radicalaire superoxyde (O_2•$^-$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le radical hydroxyle (OH•), dépasse la capacité des systèmes antioxydants de l'organisme à les éliminer [5]. Cela entraîne une accumulation de ces espèces réactives, ce qui peut causer des dommages oxydatifs aux composants cellulaires tels que les lipides, les protéines et l'ADN.

Les cellules disposent de systèmes de défense antioxydants pour neutraliser les DRO, notamment les enzymes telles que la superoxyde dismutase, la catalase et le glutathion peroxydase. Les antioxydants alimentaires comme les vitamines C et E, les caroténoïdes et les flavonoïdes

présents dans les fruits, les légumes et les noix peuvent également aider à protéger les cellules contre les dommages oxydatifs.

II.2.1. La formation de dérivés réactifs de l'oxygène

La réduction de l'oxygène (O_2) en molécule d'eau (H_2O) permet aux organismes aérobies de générer leur énergie. Ce processus entraîne la formation de sous-produits appelés dérivés réactifs de l'oxygène (DRO). Les anions superoxydes ($O_2^{\bullet-}$) sont les premiers DRO produits, ils sont le résultat de la réduction de l'oxygène par un électron. Le superoxyde conduit ensuite, par des réactions en cascade, à la formation d'autres DRO, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) puis le radical hydroxyle (OH•). Chez l'homme, les DRO sont produits principalement dans les mitochondries et les peroxysomes [7].

II.2.2. Défenses cellulaires contre les dérivés réactifs de l'oxygène

Les cellules disposent de multiples mécanismes de défense pour la régulation des concentrations de DRO dans l'organisme. On définit un système antioxydant comme un composé ou un mécanisme qui empêche, réduit ou inhibe l'oxydation d'un substrat oxydable, même s'il est en excès [7]. Ces mécanismes agissent ensemble pour maintenir l'équilibre redox de la cellule et prévenir les dommages oxydatifs qui peuvent causer des dysfonctionnements cellulaires et des maladies.

Nous pouvons classer les systèmes antioxydants en fonction de leur niveau d'intervention [8] :

- ❖ L'action antioxydante repose d'abord sur les mécanismes qui empêchent la formation d'un excès des DRO, c'est ce qu'on appelle un système de prévention. La formation de radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton et le cycle de Haber-Weiss est inhibée par certaines substances physiologiques qui forment des complexes métalliques avec les métaux de transition. C'est le cas par exemple de la céruléoplasmine, une protéine de transport du cuivre dotée d'une activité ferroxydasique, qui oxyde les ions ferreux en ions ferriques, ce qui permet d'assimiler le métal, et aussi le cas de la mélanine qui protège les cellules contre les rayonnements ultraviolets et/ou les caroténoïdes aux états d'excitation électronique qui participent également à la formation des DRO. La mélanine permet essentiellement d'empêcher la formation de radicaux et évite ainsi la peroxydation des lipides et aussi la fragmentation de l'ADN.

- Le système de prévention ne permet cependant pas d'éviter totalement la formation des DRO, dans ce cas, le système d'interception entre en jeu. Les radicaux libres, par leur nature, tendent à créer des réactions en chaîne, qui constituent un problème majeur pour neutraliser les espèces endommagées. Le système d'interception a pour rôle de bloquer les DRO formés, de les inhiber, de les isoler ou de les transformer en espèces moins dangereuses en changeant le milieu cellulaire des espèces oxydantes.

- Comme les processus de prévention et d'interception ne sont pas totalement efficaces, les antioxydants peuvent également protéger les cellules contre les effets des oxydants en réparant les dommages une fois produits. Il existe de multiples systèmes enzymatiques introduites dans la réparation de l'ADN et des enzymes lipolytiques et protéolytiques capables de servir à la restitution ou à la reconstitution de l'ADN endommagé.

II.3. Les antioxydants

Les antioxydants sont des substances chimiques qui fournissent des électrons supplémentaires aux radicaux libres pour protéger les cellules du corps contre les dommages causés par ces derniers, réduisant ainsi leur potentiel d'endommager les cellules et les tissus de l'organisme. Les antioxydants d'origine naturel se trouvent dans de nombreux aliments, notamment les fruits et les légumes, les noix et les graines, les légumineuses, les céréales et dans certains types de poissons et de viandes. Ces piégeurs de radicaux ont été définis de plusieurs façons dans la littérature [9].

Les maladies inflammatoires et dégénératives découlent du stress oxydatif, y compris les dérivés réactifs de l'oxygène (DRO) et les dérivés réactifs de l'azote (DRA). Par conséquent, le rôle des antioxydants dans ces cas s'avère vital, ils peuvent interagir et stabiliser les radicaux libres à l'origine de maladies chroniques, y compris le cancer [9]. Actuellement, on s'intéresse beaucoup à l'efficacité de l'activité antioxydante, tant dans les aliments que dans les systèmes biologiques de l'homme, cas de plusieurs antioxydants tels que la vitamine C, E, le bêta-carotène, le lycopène et d'autres composés [10].

Les antioxydants ont été définis comme un petit nombre de substances capables d'empêcher ou de protéger les macromolécules telles que les graisses oxydantes [11]. Par conséquent, dans les aliments, l'oxydation est une réaction chimique impliquant des inhibiteurs de rupture de la chaîne de peroxydation des lipides. En effet, la production des radicaux libres peut être crée par le

processus des réactions d'oxydation au début des réactions en chaîne. Ensuite, ces radicaux libres peuvent être éliminés ou inhibés par les antioxydants [10].

Du point de vue des systèmes biologiques, les antioxydants sont définis comme les substances présentes à de faibles concentrations par rapport à celles des substrats oxydables, mais qui inhibent ou empêchent significativement l'oxydation de ces substrats [11]. De faibles niveaux d'antioxydants peuvent provoquer un stress oxydatif et risquent de tuer les cellules. Le stress oxydatif peut provoquer des maladies dégénératives chroniques et le processus dégénératif est également impliqué dans le vieillissement [12]. Par conséquent, les antioxydants sont largement étudiés dans les traitements des accidents vasculaires cérébraux et des maladies neurodégénératives.

II.3.1. La vitamine E

La vitamine E est un antioxydant liposoluble, se trouvant généralement dans les fruits et légumes tels que les amandes, l'huile de soja, le brocoli et d'autres aliments (Figure II.1) [13]. Elle est capable de limiter la peroxydation des acides gras insaturés et existe sous plusieurs formes, dont la forme la plus active pour l'organisme est appelée alpha-tocophérol.

Figure II.1 : Vitamine E (α-tocophérol).

II.3.2. La vitamine C

La vitamine C (Figure II.2), également connue sous le nom d'acide ascorbique, est un puissant antioxydant, soluble dans l'eau, trouvée dans plusieurs fruits et légumes tels que la goyave et les céréales. Cette vitamine est également présente dans le bœuf, la volaille et le poisson [10].

La vitamine C agit comme un antioxydant en donnant un électron à un radical libre, ce qui le neutralise et empêche son action dommageable sur les cellules. Elle peut également régénérer

d'autres antioxydants dans l'organisme, tels que la vitamine E qui à son tour protège les cellules contre les dommages oxydatifs [14].

Figure II.2 : Vitamine C (Acide ascorbique).

II.3.3. Le β-carotène

Le β-carotène est un pigment naturel, liposoluble (Figure II.3), que l'on trouve dans de nombreux fruits et légumes colorés, il est un précurseur de la vitamine A, c'est à dire que le corps peut le convertir en vitamine A lorsqu'il en aura besoin.

Figure II.3 : β-carotène.

Le β-carotène, en tant qu'antioxydant, aide à protéger les cellules du corps contre les dommages oxydatifs causés par les radicaux libres. Il est également important de noter que le β-carotène ne fonctionne pas seul comme antioxydant. D'autres composés antioxydants présents dans les fruits et légumes colorés, tels que la vitamine C et les flavonoïdes, travaillent en synergie avec le bêta-carotène pour fournir une protection maximale contre les dommages oxydatifs.

II.3.4. L'acide urique

L'acide urique est un composé organique (Figure II.4) produit naturellement dans l'organisme par la dégradation des purines, des composés azotés présents dans les aliments et des cellules de l'organisme. Il est principalement éliminé de l'organisme par les reins sous forme d'urine.

L'acide urique peut avoir un effet antioxydant dans l'organisme. En effet, il est l'un des produits de la dégradation des purines, qui sont des composés naturellement présents dans les aliments et les cellules de l'organisme. Les purines peuvent être oxydées par des radicaux libres, cela peut entraîner la formation d'autres substances nocives pour l'organisme. L'acide urique peut neutraliser ces radicaux libres en les transformant en des substances plus stables et moins nocives.

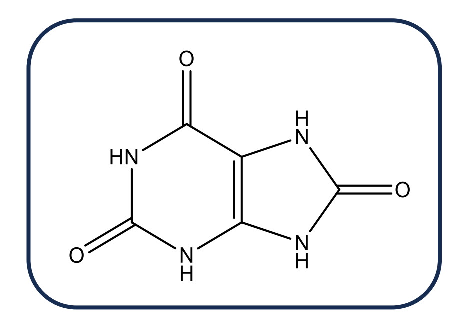


Figure II.4 : Acide urique.

II.3.5. La mélatonine

La mélatonine est une hormone produite naturellement dans le corps humain par la glande pinéale, située dans le cerveau. Elle est principalement connue pour son rôle dans la régulation du cycle veille-sommeil et est souvent utilisée comme supplément pour aider à traiter les troubles du sommeil (Figure II.5).

L'action la plus importante du pouvoir antioxydant exercé par la mélatonine est sa capacité à piéger le radical hydroxyle hautement toxique [15]. Cette capacité a été démontrée pour la première fois par Tan et al. [16].

La mélatonine exerce une activité antioxydante directe soit par le piégeage direct des radicaux libres soit par l'empêchement de la formation de radicaux libres en inhibant l'activité de certaines enzymes qui produisent ces radicaux, où elle applique son effet antioxydant indirectement [17]. Consécutivement, elle augmente l'activité de certaines enzymes antioxydantes, tels que la superoxyde dismutase, la catalase et le glutathion peroxydase, qui aident

à protéger les cellules contre les dommages oxydatifs, elle peut en outre réguler l'inflammation, réparer les dommages causés à l'ADN et inhiber la formation de mutations génétiques.

$CH_2CH_2NHCOCH_3$

H_3CO

N
H

Figure II.5 : Structure de la mélatonine.

II.3.6. Les antioxydants alimentaires

Il existe de nombreux types d'antioxydants dans les aliments ; d'origine naturelle ou de synthèse ; chacun ayant des fonctions et des bénéfices spécifiques pour la santé.

Parmi les antioxydants d'origine naturelle, outre que les vitamines antioxydantes, on trouve les flavonoïdes (Catéchine, les anthocyanes, etc.), les caroténoïdes, les acides hydroxycinnamiques, le sélénium, le resvératrol. On les trouve en grandes quantités dans un certain nombre d'aliments tels que les viandes, les volailles et les poissons' aussi dans les œufs, le thé vert et le thé noir [18].

Les antioxydants naturels sont connus sous le nom d'antioxydants à rupture de chaîne, ils peuvent réagir avec les radicaux lipidiques et les convertir en produits plus stables. Selon Hurrel [19], ce groupe est composé principalement de composés phénoliques, il contient également les antioxydants minéraux (sélénium, cuivre, fer, zinc et manganèse) et les vitamines [9].

Les antioxydants synthétiques sont des composés chimiques artificiels, certains exemples d'antioxydants synthétiques couramment utilisés dans l'industrie alimentaire comprennent le BHA (E320), le BHT (E321), gallate de propyle et le TBHQ (Figure II.6). Cependant, l'utilisation de certains de ces antioxydants synthétiques est controversée car ils ont été liés à des effets néfastes sur la santé [20]. Le centre international de recherche contre le cancer a déclaré que le BHA était potentiellement cancérigène pour l'homme et l'union européenne a interdit son utilisation comme additif cosmétique et a imposé des restrictions sur les doses autorisées de BHT [21].

La catéchine Le resvératrol BHA (E320) BHT (E321)

Figure II.6 : Quelques antioxydants d'origine alimentaire.

II.4. Mécanismes antioxydants des composés phénoliques

Dans la littérature, il existe deux mécanismes majeurs proposés pour le processus antioxydant [9] : (1) le mécanisme de rupture de chaîne et (2) l'élimination de l'initiateur des dérivés réactifs de l'oxygène (DRO) et des dérivés réactives de l'azote (DRA) par le mécanisme de catalyse de la chaîne d'extinction.

II.4.1. Mécanisme de rupture de chaîne

La méthode de dégradation des lipides est le processus d'auto-oxydation. Ce processus implique une réaction en chaîne des radicaux libres, qui est stimulée par l'exposition des lipides aux UV, à la chaleur et aux catalyseurs d'ions métalliques induisant ainsi la formation des radicaux libres lipidiques intermédiaires qui se combinent à la fin pour former des composés non radicalaires. D'après Borek [22], la méthode conventionnelle de création du processus d'auto-oxydation comprend les étapes d'initiation (augmentation des radicaux libres), de propagation (hydroperoxydes dans la réaction d'oxydation) et de terminaison (obtention d'un produit non radicalaire) [23]. Les réactions en chaîne des radicaux libres sont représentées ci-dessous [9] :

- ***Initiation :***

$$RH \longrightarrow R\bullet + H\bullet \quad [II.1]$$

$$R\bullet \longrightarrow R\bullet + O_2 \longrightarrow ROO\bullet \quad [II.2]$$

$$2\ ROOH \longrightarrow ROO\bullet + RO\bullet + H_2O \quad [II.3]$$

- ***Propagation :***

$$R\bullet + O_2 \longrightarrow ROO\bullet \quad [II.4]$$

$$ROO\bullet + RH \longrightarrow ROOH + R\bullet \quad [II.5]$$

RO• + RH ⟶ ROH + R• [II.6]

➢ ***Terminaison :***

R• + R• ⟶ R—R [II.7]

R• + ROO• ⟶ ROOR [II.8]

ROO• + ROO• ⟶ ROOR + O_2 [II.9]

Antioxidants + O_2 ⟶ antioxydants oxydés [II.10]

Les mécanismes de réaction de rupture de chaîne des flavonoïdes (FL-OH) peuvent être représentés comme suit [9] :

LOO• + FL—OH ⟶ LOOH + FL—O• [II.11]
Flavonoïde radical de flavonoïde

LOO•/L•/LO• + FL—OH ⟶ LOOH/LH/LOH = FL—O• [II.12]

Dans ce processus, la terminaison du radical lipidique (L•), du radical peroxy lipidique (LOO•), et du radical alkoxyle (RO•) produit la ré-initiation de la peroxydation lipidique, comme démontré dans l'étape de réaction [II.12].

II.4.2. Mécanisme du catalyseur initiateur de chaîne d'extinction

La régénération trop élevée des dérivés réactifs de l'oxygène (DRO) et des dérivés réactifs de l'azote (DRA) peut provoquer une inflammation [24]. Les composés phénoliques peuvent piéger les radicaux et former des chélateurs d'ions métalliques, par conséquent, ils peuvent empêcher la formation des DRO [25]. En outre, les composés phénoliques peuvent inhiber l'activité catalytique des enzymes, qui participent à la génération des DRO. Récemment, les propriétés de chélation des ions et de stabilisation du fer par la quercétine ont été rapportées par Hamid et al. [9].

II.5. Méthodes de calcul de la capacité antioxydante

Selon Ayse Karadag et al. [26], le mécanisme des capacités des antioxydants peut être divisé en : (i) transfert d'atomes d'hydrogène (HAT) et (ii) transfert d'électrons (ET). En général, les méthodes basées sur le mécanisme HAT sont dominantes.

II.5.1 Mécanisme basé sur le transfert d'atomes d'hydrogène

La méthode basée sur le transfert d'atomes d'hydrogène (HAT) permet de déterminer la capacité des substances antioxydantes à neutraliser les radicaux libres par un processus de don d'hydrogène pour créer des composés stables. L'antioxydant AH peut donner un atome d'hydrogène à un radical réactif libre (X•), ce qui conduit à un radical moins nocif A• qui est d'abord stabilisé par résonance avant d'être impliqué dans des réactions non toxiques [27]. Cette méthode est impliquée dans le mécanisme de rupture de chaîne [28] comme le montre la réaction suivante :

$$AH + X \longrightarrow XH + A^{\bullet} \qquad [II.13]$$

Les deux facteurs qui interviennent dans les méthodes de mesure de l'activité antioxydante basées sur le transfert d'atomes d'hydrogène HAT sont l'énergie de dissociation des liaisons du groupe donneur d'hydrogène et le potentiel d'ionisation des agents antioxydants. Les réactions HAT dépendent du solvant et de la valeur du pH. Ce type de réaction est généralement relativement rapide, pouvant se faire dans quelques secondes à quelques minutes. La majorité des méthodes basées sur le HAT sont soumises à une cinétique de réaction compétitive. La quantification de la capacité antioxydante est calculée à partir de la courbe cinétique.

De plus, les méthodes basées sur le HAT sont généralement effectuées en présence d'un générateur synthétique de radicaux libres tel que AAPH, ABAP, ABTS, DPPH [29] et de l'antioxydant testé.

Les méthodes basées sur le HAT utilisant des sondes fluorescentes ont un mécanisme similaire à celui de la peroxydation lipidique, dans ces conditions de test, la concentration du substrat (sonde) est généralement inférieure à celle de l'agent antioxydant [28]. Cependant, Dans les systèmes alimentaires, la concentration d'antioxydants est inférieure à celle du substrat (par exemple, les lipides). Par conséquent, on peut se demander si la capacité antioxydante, qui est déterminée à l'aide d'une sonde moléculaire, peut représenter correctement l'activité antioxydante d'un système alimentaire réel [30].

II.5.2. Mécanisme basé sur le transfert d'électrons

Le principe des méthodes basées sur le transfert d'électrons (TE) repose sur la capacité des antioxydants à donner un électron pour réduire tout type de composé, y compris les métaux, les carbonyles et les radicaux. Les mécanismes des méthodes basées sur le transfert d'électrons peuvent être exprimés comme suit :

$$\text{Métal (III)} + \text{AH} \longrightarrow \text{AH}\bullet + \text{Métal (II)} \qquad [II.14]$$

Les méthodes basées sur le TE sont essentiellement basées sur la déprotonation et l'ionisation des groupes fonctionnels réactifs, par conséquent, le pH de la solution réactionnelle est un facteur critique des méthodes basées sur le TE. En général, lorsque les valeurs de pH augmentent, les valeurs d'ionisation diminuent, ce qui explique l'augmentation de la capacité à donner des électrons avec déprotonation [31].

Selon Huang et al. [32], il y a protonation des composés antioxydants dans des conditions acides, par conséquent, le pouvoir réducteur des antioxydants peut être inhibé.

Cependant, dans des conditions basiques et dans le cas des composés phénoliques, la dissociation des protons induit la capacité de réduction de l'échantillon. Contrairement aux méthodes basées sur le HAT, les méthodes basées sur le TE prennent du temps pour converger. Ces méthodes sont déterminées en fonction du pourcentage de diminution du substrat plutôt que de la cinétique ou de la capacité antioxydante totale [33].

Il existe deux composants qui interviennent dans les méthodes basées sur le TE, à savoir l'antioxydant et l'oxydant (sonde). La réaction se produit entre la sonde et un électron de l'agent antioxydant, ce qui entraîne un changement de couleur de la sonde. Le niveau de changement de couleur est directement lié à la concentration de l'antioxydant. Par conséquent, pour établir l'équation de corrélation, la capacité antioxydante est doit être égale à la capacité réductrice.

II.6. Méthodes *in vitro*

L'activité antioxydante des composés phénoliques est basée sur leur capacité à donner un atome d'hydrogène ou un électron ainsi que sur leur capacité à délocaliser l'électron non apparié dans un cycle aromatique. D'un point de vue biologique, la capacité antioxydante des composés phénoliques repose sur leur capacité à protéger les molécules du stress oxydatif. Dans ce contexte on cite les méthodes in vitro les plus utilisées pour évaluer les propriétés antioxydantes des composés phénoliques.

II.6.1. Test DPPH

Le test de piégeage du radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazine (DPPH) a été proposé par Blois [34] et a été légèrement modifié par plusieurs chercheurs. Le pouvoir antioxydant des échantillons de plantes est couramment évalué par la méthode DPPH [35]. La mesure de l'activité antioxydante par test DPPH implique la réduction d'une solution alcoolique de l'espèce radicale

DPPH● en présence d'un antioxydant donneur d'hydrogène (AH) (Figure II.7), entraînant la production d'une forme non radicalaire DPPH-H. Ainsi, la présence de radicaux DPPH● entraîne la coloration pourpre foncé de la solution, qui absorbe fortement à une longueur d'onde entre 515 et 517 nm. La diminution importante de l'absorbance de la solution du mélange montre la capacité significative de piégeage des radicaux libres des échantillons testés et qui entraîne une décoloration de la solution.

Diphénylpicrylhydrazyl (radical libre) Diphénylpicrylhydrazyle (non radicalaire)

Figure II.7 : Mécanisme du test DPPH.

II.6.2. Test de l'ABTS

En outre du test DPPH, le test de piégeage des radicaux ABTS est le second test le plus utilisé pour l'évaluation de la capacité antioxydante des extraits de plantes. La réaction d'oxydation de l'ABTS avec le persulfate de potassium produit le cation radical ABTS. L'inhibition de ce radical cationique ABTS en présence d'antioxydants donneurs d'hydrogène est déterminée par la technique de spectrophotométrie à une longueur d'onde de 734nm. Cette méthode permet d'évaluer les composés lipophiles et hydrophiles. L'activité antioxydante peut être exprimée en concentration de capacité antioxydante en équivalent Trolox par milligramme de matière (TEAC/mg).

II.6.3. Test ORAC

La méthode ORAC (capacité d'absorption des radicaux libres) permet de mesurer le pouvoir antioxydant des aliments et d'autres substances chimiques telles que les composés phénoliques. Le AAPH est un générateur de radicaux pyroxyles, et Cu^{+2}-H_2O_2 / $CuSO_4$ est un générateur de radicaux hydroxyle du test ORAC [36]. Cette méthode est exploitée par la technique de la superficie sous courbe, et mesure la cinétique de la réaction des radicaux libres. Le test ORAC a été utilisé par de nombreux chercheurs pour évaluer l'activité antioxydante des plantes au cours des dernières années [37].

II.6.4. Test de blanchiment de l'acide β-carotène linoléique

Le test de blanchiment de l'acide β-carotène-linoléique (ou test de blanchiment de la crocine) est l'une des techniques qui convient aux antioxydants naturels [38]. Dans ce test, la quercétine, le BHT et l'α-tocophérol sont utilisés comme standards. Cette méthode permet de quantifier l'inhibition des composés organiques volatils et des hydroperoxydes de diènes conjugués provenant de l'oxydation de l'acide linoléique par des agents antioxygènes, par conséquence, le β-carotène est décoloré.

II.6.5. Test FRAP

Le test FRAP permet de mesurer la capacité des antioxydants à réduire le fer ferrique. Le principe de cette méthode est d'inhiber le complexe entre le fer ferrique et le chlorure TPTZ pour obtenir la forme ferreuse à faible pH. La capacité d'inhibition des antioxydants peut être mesurée par le changement de la valeur d'absorbance à la longueur d'onde de 593 nm en utilisant un spectrophotomètre à barrettes de diodes. Les valeurs du test FRAP peuvent être déterminées en changeant la valeur d'absorbance de TPTZ-Fe^{+3} à TPTZ-Fe^{+2} des échantillons testés [39].

II.7. Méthodes de mesure des dérivés réactifs de l'oxygène et de l'azote

II.7.1. Essai de piégeage du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Actuellement, les êtres humains sont indirectement exposés par l'environnement à environ 0,28mg/kg par jour de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par la respiration, les yeux ou la peau. Dans l'organisme, le H_2O_2 peut se dégrader rapidement en oxygène et en eau, produisant ainsi le radical hydroxyle ($OH^{\bullet}$). Ce dernier peut endommager l'ADN, il s'avère donc essentiel de protéger l'organisme du peroxyde d'hydrogène en utilisant des agents antioxydants. La capacité antioxydante est déterminée par la possibilité de piéger le peroxyde d'hydrogène, selon la méthode de Ruch et al. [40]. Cette méthode est basée sur la détermination du changement d'absorbance à 230nm du peroxyde d'hydrogène avant l'ajout des substances antioxydantes à l'aide d'un spectrophotomètre.

II.7.2. Activité de piégeage du monoxyde d'azote

Dans les milieux biologiques, le radical oxyde nitrique (NO•) est produit par des synthases d'oxyde nitrique spécifiques [41]. Cette méthode est basée sur la décomposition dans une solution aqueuse aux conditions physiologiques du nitroprussiate de sodium pour obtenir de l'oxyde nitrique (NO•). La capacité antioxydante de l'échantillon peut être mesurée en contrôlant l'absorbance des échantillons testés à 546 nm et la présence de l'agent de Griess [42].

II.7.3. Activité de piégeage du radical peroxynitrite

Le radical péroxynitrite (ONOO•) est une substance cytotoxique qui peut provoquer la mort cellulaire, la peroxydation des lipides, la carcinogenèse et le vieillissement. Le peroxynitrite (ONOO•) est produit in vivo par plusieurs types de cellules telles que les cellules endothéliales, les cellules de Kupffer, les neutrophiles et les macrophages. La méthode est rapportée par Kooy et al. [43], qui utilisent la dihydroxyrhodamine 123 comme capteur de radicaux. L'activité de piégeage des péroxynitrites de la solution étudiée peut être mesurée sur un spectrophotomètre à fluorescence à microplaque avec une longueur d'onde de 485-530 nm.

II.7.4. Autres tests antioxydants (in vivo)

La propriété antioxydante des composés phénoliques a été évaluée par des méthodes in vivo où, les échantillons ont été testés sur des animaux tels que les souris et les rats de manière dose-dépendante. Plusieurs tests ont été utilisés pour ce genre d'essai, et les méthodes les plus courantes sont la capacité de réduction ferrique du plasma, l'estimation du glutathion réduit, la peroxydation lipidique et le dosage des LDL [43].

Références

[1] J. Finaud, G. Lac, E. Filaire, *Sports Medicine* **2006**, *36*, 327.
[2] L. M. Sayre, G. Perry, M. A. Smith, *Chemical Research In Toxicology* **2007**, *21*, 172.
[3] P. M. Clarkson, H. S. Thompson, *The American Journal Of Clinical Nutrition* **2000**, *72*, 637S.
[4] B. Aurousseau, *INRA Productions Animales* **2002**, *15*, 67.
[5] J. Haleng, J. Pincemaïl, J.-O. Defraigne, C. Charlier, J.-P. Chapelle, *Revue MéDicale de LièGe* **2007**, *62*.
[6] P. Latourelle, R. Nicoli, *Annales de Parasitologie Humaine et ComparéE* **1965**, *40*, 403.
[7] B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, *Biochemical Journal* **1984**, *219*, 1.
[8] H. Sies, *Experimental Physiology* **1997**, *82*, 291.
[9] A. A. Hamid, O. O. Aiyelaagbe, L. A. Usman, M. Ameen, A. Lawal, *African Journal Of Pure And Applied Chemistry* **2010**, *4*, 142.
[10] F. Marc, A. Davin, L. Deglène-Benbrahim, C. Ferrand, M. Baccaunaud, P. Fritsch, *M S-medecine Sciences* **2004**, *20*, 458.
[11] E. M. Becker, L. R. Nissen, L. H. Skibsted, *European Food Research And Technology* **2004**, *219*, 561.
[12] M. Berk, F. Kapczinski, A. C. Andreazza, O. Dean, F. Giorlando, M. Maes, M. Yücel, C. S. Gama, S. Dodd, B. Dean, P. V. S. Magalhães, G. P. Amminger, P. D. McGorry, G. S. Malhi, *Neuroscience & Biobehavioral Reviews* **2011**, *35*, 804.
[13] E. Herrera, C. Barbas, *Journal Of Physiology And Biochemistry* **2001**, *57*, 43.
[14] K. J. A. Davies, *Biochemical Society Symposia* **1995**, *61*, 1.
[15] R. J. Retter, M. L. Pablos, T. Agapito, J. M. Guerrero, *Annals Of The New York Academy Of Sciences* **1996**, *786*, 362.
[16] D. Tan, L. D. Chen, B. Poeggeller, et al, *Endocrine Journal* **1993**, *1*, 57.
[17] R. J. Reiter, J. M. Guerrero, J. J. García, D. Acuña-Castroviejo, *Annals of The New York Academy of Sciences* **1998**, *854*, 410.
[18] L. MacDonald-Wicks, L. G. Wood, M. L. Garg, *Journal Of The Science Of Food And Agriculture* **2006**, *86*, 2046.
[19] R. F. Hurrell, *The Journal Of Nutrition* **2003**, *133*, 2973S.
[20] P. Biparva, M. Ehsani, M. R. Hadjmohammadi, *Journal Of Food Composition And Analysis* **2012**, *27*, 87.
[21] H. Verhagen, I. Deerenberg, A. Marx, F. T. Hoor, P. Th. Henderson, J. Kleinjans, *Food And Chemical Toxicology* **1990**, *28*, 215.
[22] C. Borek, *Free Radical Research Communications* **1991**, *13*, 745.
[23] F. Shahidi, P. K. Janitha, P. D. Wanasundara, *Critical Reviews In Food Science And Nutrition* **1992**, *32*, 67.
[24] J. K. Willcox, S. L. Ash, G. L. Catignani, *Critical Reviews In Food Science And Nutrition* **2004**, *44*, 275.
[25] A. K. Mishra, A. Sharma, S. Kumar, A. K. Saxena, A. K. Pandey, *BioMed Research International* **2013**, *2013*, 1.

[26] A. Karadağ, B. Özçelik, S. Saner, *Food Analytical Methods* **2009**, *2*, 41.
[27] M. M. Vuolo, V. S. Lima, M. R. Maróstica, dans *Elsevier eBooks*, **2019**, p. 33-50.
[28] A. Karadağ, B. Özçelik, S. Saner, *Food Analytical Methods* **2009**, *2*, 41.
[29] M. Valkonen, T. Kuusi, *Journal Of Lipid Research* **1997**, *38*, 823.
[30] D. Huang, B. Ou, R. L. Prior, *Journal Of Agricultural And Food Chemistry* **2005**, *53*, 1841.
[31] R. L. Prior, X. Wu, K. M. Schaich, *Journal Of Agricultural And Food Chemistry* **2005**, *53*, 4290.
[32] D. Huang, B. Ou, R. L. Prior, *Journal Of Agricultural And Food Chemistry* **2005**, *53*, 1841.
[33] Ş. Özgen, Ö. Kılınç, Z. Selamoğlu, *Turkish Journal Of Agriculture : Food Science And Technology* **2016**, *4*, 1134.
[34] M. S. Blois, *Nature* **1958**, *181*, 1199.
[35] D. Krishnaiah, R. Sarbatly, R. Nithyanandam, *Food And Bioproducts Processing* **2011**, *89*, 217.
[36] G. Cao, R. L. Prior, dans *Methods in Enzymology*, **1999**, p. 50-62.
[37] A. Smeriglio, S. Alloisio, F. M. Raimondo, M. Denaro, J. Xiao, L. Cornara, D. Trombetta, *Food And Chemical Toxicology* **2018**, *119*, 407.
[38] H. E. Miller, *Journal Of The American Oil Chemists' Society* **1971**, *48*, 91.
[39] I. F. F. Benzie, S. Strain, *Analytical Biochemistry* **1996**, *239*, 70.
[40] R. J. Ruch, S. Cheng, J. E. Klaunig, *Carcinogenesis* **1989**, *10*, 1003.
[41] P. Ghafourifar, E. Cadenas, *Trends In Pharmacological Sciences* **2005**, *26*, 190.
[42] E. Yates, A. Yates, *Notes And Records* **2015**, *70*, 65.
[43] N. W. Kooy, J. A. Royall, H. Ischiropoulos, J. S. Beckman, *Free Radical Biology And Medicine* **1994**, *16*, 149.

Chapitre III

Matériels et Méthodes

III.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été introduite dans les travaux de Hohenberg et Kohn publiés en 1964 [1]. Elle explique la relation entre l'énergie totale d'un système à plusieurs électrons dans l'état fondamental et une fonction de la densité électronique.

Tous les calculs présentés dans la présente étude ont été réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec GAUSSIAN 09 (Wallingford, CT, USA). La précision de la DFT est en général meilleure que la méthode Hartree-Fock dans laquelle le spin de l'électron n'est pas pris en considération, en particulier le calcul des molécules avec des liaisons hydrogène, et c'est la raison pour laquelle, la DFT a été la méthode de choix pour cette partie de travail.

Il est nécessaire d'inclure les effets de corrélation électronique pour effectuer une analyse approfondie des propriétés électroniques d'un système moléculaire en particulier, lorsque celui-ci contient des métaux. Les méthodes Post Hartree-Fock (post HF) permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille des systèmes étudiés. La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est donc considérablement développée durant les dernières années pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative puissante aux méthodes Post HF initialement prévues et adaptées aux problèmes de l'état solide. Cette popularité dans les applications chimiques s'explique par plusieurs raisons :

- ✓ Cette théorie incorpore dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- ✓ Elle est adaptable à tous les types de systèmes, qu'ils soient covalents, ioniques ou métalliques.
- ✓ Les ressources informatiques requises sont moins importantes que celles utilisées dans les calculs du type Post HF, rendant ainsi possibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

L'objectif visé dans cette étude théorique est de déterminer l'activité antioxydante des modèles conformationnels de N-E-Caffeoyl tyramine et de N-E-Feruloyl tyramine (Ct et Ft) (Figure III.1), en utilisant le calcul de la théorie fonctionnelle de la densité dans la phase gazeuse et en solution. En outre une étude sur les différences de l'activité antioxydante de chaque hydroxytyramine précédemment citée et son analogue sulfuré a été effectuée afin de visualiser l'effet de la substitution du groupe hydroxyle par un groupement sulfhydrile sur l'activité antioxydante.

Notre étude théorique comprend les mécanismes HAT, SPLET et SET-PT et les descripteurs physico-chimiques caractérisant l'activité antioxydante globale, y compris l'enthalpie de dissociation des liaisons, le potentiel d'ionisation adiabatique (AIP, Adiabatic Ionisation Potential), l'enthalpie de dissociation du proton (PDE, Proton Dissociation Enthalpy), l'affinité du proton (PA, Proton Affinity) et l'enthalpie de transfert d'électron (ETE, Electron Transfer Enthalpy). Ces descripteurs ont été étudiés pour tous les modèles sélectionnés en phase gazeuse, dans l'eau et dans le méthanol.

Formule brute : $C_{17}H_{17}NO_4$

Poids moléculaire : 299,32 g/mol

Formule brute : $C_{18}H_{19}NO_4$

Poids moléculaire : 313,3 g/mol

Figure III.1 : Structure de : (a) N-E-caffeoyl tyramine, (b) N-E- feruloyl tyramine.

Pour la première fois, Trabelsi et al. [2] ont extrait la N-E-caffeoyl tyramine et la N-E-feruloyl tyramine des parties aériennes de L. guyonianum. Le pouvoir antioxydant de ces molécules a été évalué en utilisant l'activité de piégeage de DPPH, le pouvoir réducteur et le test de blanchiment de β-carotène.

Les propriétés antiradicalaires des composés phénoliques (ArOH) sont associées à leur aptitude de transférer leur atome H à un radical libre. Le modèle de substitution phénolique est le facteur clé qui définit la capacité du composé phénolique à piéger les radicaux libres, en transférant son atome d'hydrogène. Plusieurs chercheurs ont suggéré que l'enthalpie de dissociation homolytique de la liaison O-H (BDE O-H) constitue le principal indicateur de l'activité antioxydante.

Ce mécanisme dépend des enthalpies de dissociation de deux liaisons (BDEs) : la BDE de O-H de ArOH et la BDE de H-R du radical. Le paramètre BDE (O-H), qui représente l'enthalpie par mole nécessaire pour rompre la liaison OH de certaines molécules spécifiques, est associé à la

voie de transfert de l'atome d'hydrogène [3] selon la réaction suivante :

$$ROO^{\bullet} + ArOH \longrightarrow ROOH + ArO^{\bullet} \quad [III.1]$$

En utilisant les enthalpies de l'état standard à 1atm et 298,15 K, les valeurs de BDE homolytiques ont été calculées par la relation suivante :

$$BDE_{ArO\text{-}H} = \Delta_f H\,(ArO^{\bullet}) + \Delta_f H\,(H^{\bullet}) - \Delta_f H\,(ArOH) \quad \{III.1\}$$

Une BDE basse est souvent attribuée à une plus grande capacité de donner un atome d'hydrogène du groupe hydroxyle favorisant ainsi plus facilement une réaction de piégeage de radicaux libres, Le radical formé est alors relativement stable. Par ailleurs, les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offrent la possibilité de calculer avec précision les valeurs de la BDE.

La technique du transfert d'atomes d'hydrogène (HAT) permet de déterminer la capacité des substances antioxydantes à inhiber les radicaux libres par le don de l'atome d'hydrogène. La thermodynamique de ce mécanisme est contrôlée par l'enthalpie de dissociation de la liaison O-H du phénol (BDE) définie par la réaction et la formule suivantes [4] :

$$ArO\text{—}H \longrightarrow ArO\bullet + X\bullet \quad [III.2]$$

$$BDE_{(ArO\text{—}H)} = \Delta H_f^0\,(ArO\bullet) + \Delta H_f^0\,(H\bullet) - \Delta H_f^0\,(ArO\text{—}H) \quad \{III.2\}$$

Le mécanisme SET-PT (Sequential Electron Transfer-Proton Transfer) est généralement confronté au mécanisme radicalaire HAT, il est constitué de deux étapes, la première est la perte d'un électron régi par le potentiel d'ionisation adiabatique (AIP), Ce dernier est défini comme étant l'énergie minimale requise pour arracher un électron d'une molécule isolée (ou atomes) dans son état fondamental pour former un ion en phase gazeuse [3], Ceci est représenté par la réaction et l'équation suivantes :

$$ArO\text{—}H \longrightarrow ArOH\bullet^{+} + e^{-} \quad [III.3]$$

$$AIP_{(ArO-H)} = \Delta H_f^0(ArOH\bullet^{+}) + \Delta H_f^0(e^{-}) - \Delta H_f^0(ArO - H) \quad \{III.3\}$$

La deuxième étape est la déprotonation du cation radical régi par le descripteur PDE, elle est exprimée par la relation et l'équation suivantes :

$$ArOH\bullet^{+} \longrightarrow ArO^{\bullet} + H^{+} \quad [III.4]$$

$$PDE = \Delta H_f^0(H^+) + \Delta H_f^0(ArO^\bullet) - \Delta H_f^0(ArOH^{\bullet+}) \quad \{III.4\}$$

Plus les valeurs AIP et PDE sont basses, plus l'activité antioxydante est élevée [4].

Le mécanisme SPLET a récemment été proposé [5], ce mécanisme comporte deux étapes également : la première est la déprotonation de l'antioxydant et la formation de l'anion phenoxyde ArO^-. Ce mécanisme est étroitement dépendant de l'acidité de l'antyoxydant et de la polarité du solvant. Cette étape est décrite par le descripteur affinité de proton (PA) selon la réaction et la relation suivantes :

$$ArO{-}H \longrightarrow ArO^- \, H^+ \quad [III.5]$$

$$PA = \Delta H_f^0(ArO^-) + \Delta H_f^0(H^+) - \Delta H_f^0(ArO\text{-}H) \quad \{III.5\}$$

Dans la seconde étape, un transfert d'électron et le radical phenoxy prend place, régi par le calcul de l'enthalpie de transfert d'électrons (ETE). Ce descripteur évalue la capacité de l'antioxydant à transférer un électron pour réduire n'importe quel composé, y compris les métaux, les carbonyles et les radicaux. Selon la réaction et la relation suivantes :

$$ArO^- \longrightarrow ArO^\bullet + e^- \quad [III.6]$$

$$ETE = \Delta H_f^0(ArO^\bullet) + \Delta H_f^0(e^-) - \Delta H_f^0(ArO^-) \quad \{III.6\}$$

Avec :

$\Delta H^0(ArO\text{-}H)$: l'enthalpie de la molécule antioxydante.

$\Delta H^0(ArO\text{-}H^{+\bullet})$: l'enthalpie du radical cation.

$\Delta H^0(e^-)$: l'enthalpie d'électron.

$\Delta H^0(H^+)$: l'enthalpie du proton.

$\Delta H^0(ArO^\bullet)$: l'enthalpie du radical phenoxy.

$\Delta H^0(ArO^-)$: l'enthalpie d'anion.

III.2. Produits et solvants

Tous les produits chimiques utilisés dans notre étude sont de qualité analytique et ont été consommés sans purification après achat :

- Sulfate de cuivre (II) pentahydraté, $CuSO_4.5H_2O$, de pureté 98% (Sigma-Aldrich).
- L'extrait de thé a été utilisé comme agent de stabilisation.
- L'hydrazine (N_2H_4 80%, Biochem, chemopharma) a été utilisé en tant qu'agent de réduction principal.

- L'hydroxyde de sodium NaOH (> 98 %, Biochem, chemopharma) a également été utilisé pour ajuster le pH et pour accélérer la réaction de réduction.
- L’éthanol (Sigma-Aldrich, 96%) a été utilisé pour la purification des nanoparticules.
- Le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) (Biochem, chemopharma) a été utilisé pour les tests de dégradation catalytiques des colorants.
- Les colorants utilisés pour les tests de dégradation : méthyl orange (Fluka), coomassie brilliant blue G (SIGMA), rouge congo (PROLABO), vert de bromocrésol (Merck), bleue de bromothymol (Merck), bleue de méthylène (Fluka), rouge soudon III (Merck), rouge de méthyle (Honeywell Riedel-de-Haën).
- Toutes les solutions aqueuses ont été préparées avec de l’eau distillée.

III.3. Elaboration des CuNPs

III.3.1. Optimisation des conditions opératoires

En premier lieu, une optimisation des conditions opératoires a été effectuée afin de sélectionner les paramètres convenables pour l’élaboration de nos CuNPs. Nous avons effectué plusieurs essais sur les différents paramètres contribuant à la formation des CuNPs, en variant le pH (2-11), la dilution d'extrait (10%, 5%, 2,5%, 1,25%,0,01%, 0,006%, 0,003%), le temps d'irradiation micro-ondes (1 minute, 2 minutes, 3 minutes et 4 minutes) et la concentration d'hydrate d'hydrazine (10%, 5%, 2%, 1%, 0%).

III.3.2. Préparation des solutions

- ***La solution de cuivre***

La préparation des nanoparticules de cuivre a commencé d’abord par la dissolution du sel de sulfate de cuivre (II) pentahydraté, $CuSO_4$ - $5H_2O$ dans de l’eau distillée pour obtenir une solution bleue de concentration $5*10^{-4}$ M.

- ***L’hydrazine anhydre***

L’hydrazine anhydre N_2H_4 de 80% de pureté a été dissoute dans de l'eau distillée pour obtenir une solution de concentration 5%.

- ***L’extrait de Thé***

L’extrait de thé a été préparé en mélangeant 10 g de thé avec 100 ml d'eau distillé dans un flacon et en faisant chauffer le mélange dans un four à micro-ondes pendant 8 minutes. La solution

de thé chauffée a ensuite été centrifugée à 5000 tours/minute, puis le surnageant a été récupéré et filtré à l'aide d'un papier filtre Whatman n° 1.

III.3.3. Préparation des CuNPs

Les nanoparticules de cuivre ont été synthétisées par réduction chimique d'ions de cuivre. A température ambiante, dans un bécher de 40 ml, nous avons mélangé sous agitation continue 20ml de solution de $CuSO_4$ ($5*10^{-4}$ M) et 5 ml d'extrait de thé, ensuite, on a ajouté 1 ml d'hydrazine, et après, on a procédé au titrage par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) qui a été ajoutée goutte à goutte pour ajuster le pH de la solution. La solution obtenue a subi ensuite un chauffage par micro-onde domestique (SONASHI, France) durant 3 minutes. Un changement de couleur instantané s'est produit dans la phase aqueuse, passant du jaune au rouge/noir.

L'apparition de cette couleur indiquait que la réaction de réduction a commencé [6]. La solution a ensuite subi une centrifugation pour récupération d'une poudre qui a été par la suite lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol, afin d'éliminer les traces d'hydrazine et d'extrait de thé. Le composé obtenu a été ensuite séché à 80°C pendant 24h pour passer enfin à l'étape de caractérisation (Figure III.2).

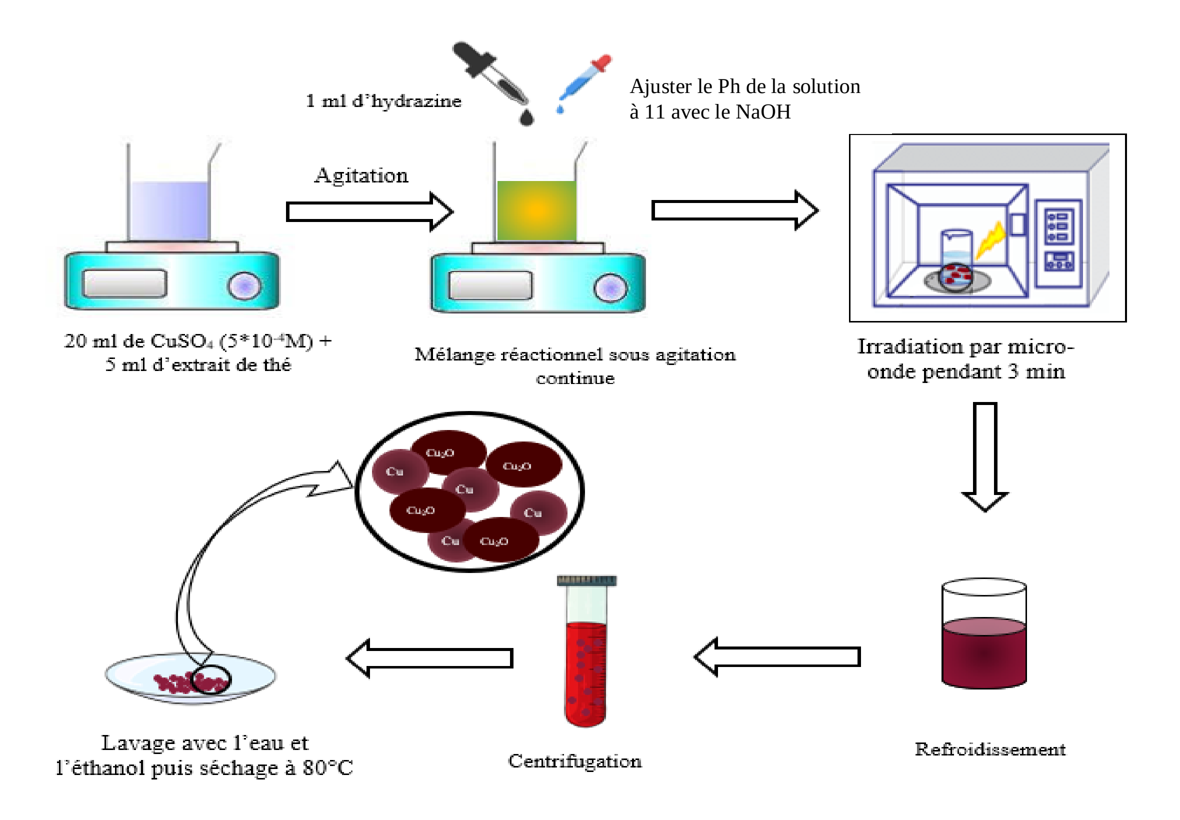


Figure III.2 : Protocole de préparation des CuNPs.

III.4. Tests catalytiques

Les catalyseurs à haute performance conçus pour les processus catalytiques à l'échelle industrielle doivent être testés dans des réactions types, ou réactions test. Les tests catalytiques sont généralement couplés à une analyse spectroscopique des mélanges réactionnels au cours ou à la fin de la réaction expérimentale.

Dans notre cas, nous avons choisis la spectrophotométrie UV-Visible pour le suivi des réactions catalytiques, plus précisément, réactions de réduction des colorants pour évaluer la capacité catalytique des CuNPs élaborées.

Le protocole de dégradation a consisté d'abord à préparer les solutions des colorants choisis à des concentrations connues, en mélangeant dans une cuvette en quartz 2 ml de colorant, une solution de borohydrure de sodium (0,06M) et 0,5 ml de la solution colloïdale des CuNPs.

Le suivi de la réaction a été effectué en mesurant l'absorbance dans la région 200-800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (SHIMADZU UV-1800). La diminution de l'absorbance est représentée en fonction du temps de réaction. La diminution de l'absorbance indique la dégradation/absorption de colorant, toutes les réactions ont été effectuées à température ambiante et le rendement de dégradation a été calculé selon l'équation suivante [7] :

$$\text{Pourcentage de dégradation} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \qquad \{III.7\}$$

Avec :

A_0 : l'absorbance initiale de colorant à t=0

A_t : l'absorbance de colorant à t donnée.

Pour certains colorants, et pour bien évaluer l'efficacité catalytique du catalyseur, nous avons optimisé les conditions de réaction test en changeant la concentration de la solution colloïdale et le rapport catalyseur/colorant. Le tableau III.1 représente les conditions expérimentales utilisées pendant les réactions tests :

Tableau III.1 : les conditions expérimentales utilisées pendant les réactions tests.

Colorants	Masse molaire (g/mol)	Concentration molaire (mol/L)	Solution colloïdale	Rapport (Colorant/$NaBH_4$/catalyseur)
Bleue de bromothymol	624,381 ± 0,032	$2,56*10^{-5}$	Sans dilution	1/0,25/1
Bleue de méthylène	319,852 ± 0,022	$1,88*10^{-4}$	1/5	2/0,5/0,5
Brillant bleu G	854,03	$9,37*10^{-5}$	Sans dilution	2/0,5/0,5
Vert de bromocrésol	698,014 ± 0,028	$1,146*10^{-4}$	Sans dilution	2/0,5/0,5
Méthyl orange	327,34	$4,88*10^{-4}$	Sans dilution	2/0,5/0,5
Rouge congo	696,663 ± 0,04	$1,14*10^{-4}$	Sans dilution	2/0,5/0,5
Rouge de méthyle	269,298 5 ± 0,014	$5,94*10^{-5}$	Sans dilution	1/0,25/1
Rouge soudon III	352,39	$8,51*10^{-5}$	Sans dilution	2/0,5/0,5

III.5. Appareillage

III.5.1. Appareillage pour synthèse et purification

- Four (Heraeus instruments, type VTR 5022)
- Centrifugeuse (centrifugeuse C-802)
- Micro-onde domestique (SONASHI, France)
- Ph mètre (Adwa, AD1030)
- Kit de filtration sous vide avec pompe à libération.

III.5.2. Appareillage pour caractérisation des CuNPs

III.5.2.1. Diffraction des rayons X

Lorsqu'un faisceau de rayons X tombe sur un atome, deux processus peuvent se produire : le faisceau peut être absorbé, avec des électrons étant éjectés de l'atome, ou le faisceau peut être diffusé (Figure III.3). Nous allons d'abord considérer le processus de diffusion en termes de théorie classique. Le faisceau primaire est une onde électromagnétique avec un vecteur électrique variant

sinusoïdalement dans le temps et dirigé perpendiculairement à la direction de propagation du faisceau. Ce champ électrique exerce des forces sur les électrons de l'atome, produisant des accélérations électroniques. Selon la théorie classique de l'électromagnétisme, une charge accélérée rayonne. Ce rayonnement, qui se propage dans toutes les directions à partir de l'atome, a la même fréquence que le faisceau principal et est appelé rayonnement diffusé. La DRX est la technique la plus utilisée pour déterminer la structure des matériaux cristallisée, ces derniers sont caractérisés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller [8].

L'angle de diffraction θ représente la position des pics ; qui correspondant aux plans réticulaires diffractants, Cet angle vérifie la relation de Bragg Brentano [9] :

$$2\, d_{hkl} * \sin\theta = n\lambda \qquad \{III.8\}$$

Avec :

d: Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs,

λ: Longueur d'onde des rayons X,

θ: L'angle de diffraction,

n: L'ordre de la diffraction.

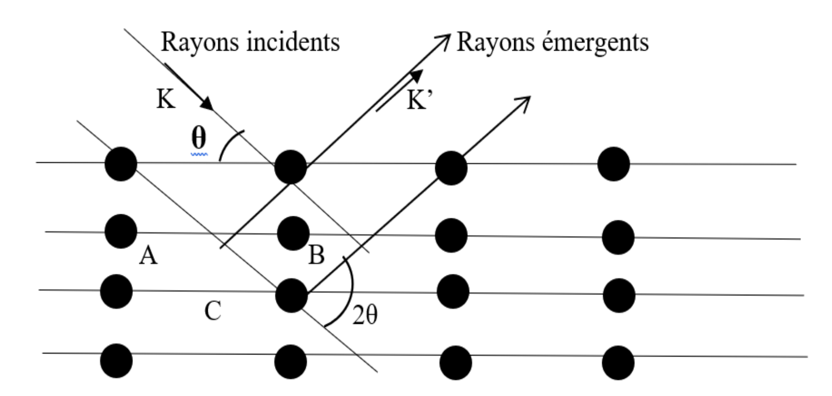


Figure III.3 : Diagramme illustrant l'application de la loi de Bragg.

❖ Détermination de la taille moyenne des cristallites

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres permet d'extrapoler les informations suivantes :

- Évaluer la position et la proportion des atomes variés dans la structure cristalline en analysant l'intensité des pics,

- Déterminer le paramètre de la maille en se basant sur la position des pics de diffraction,

- Étudier la microstructure, notamment la taille des cristallites, en examinant le profil des pics de diffraction.

On estime la taille des cristallites analysées par DRX selon la relation de Scherrer, en se basant sur les largeurs à mi-hauteur qui sont spécifiques aux pics de diffraction [10] :

$$D = \frac{K.\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \{III.9\}$$

Avec :

K : Facteur de forme (≈0,9 lorsque la largeur est à mi- hauteur)

D : Taille moyenne des cristallites en (Å).

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å).

β : est la largeur à mi-hauteur en radian.

Dans notre étude, la cristallinité des échantillons a été évaluée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X du type Empyrean, Malvern Panalytical (Figure III.4) appartenant au plateau technique d'analyses physico-chimiques-LAGHOUAT. Les échantillons ont été préalablement séchés, broyés et insérés dans un tube en verre ayant un diamètre interne de 1mm avec un faisceau de rayonnement Cu Kα de 1,5405 Å.



Figure III.4 : Diffractomètre Empyrean, Malvern Panalytical.

III.5.2.2. Spectroscopie UV-visible

Le principe de la spectroscopie UV-Visible implique l'absorption de la lumière ultraviolette ($200 \leq \lambda \leq 400$ nm) et visible ($400 \leq \lambda \leq 800$nm) par les molécules. Lorsqu'une molécule absorbe la lumière UV ou visible, elle subit des transitions électroniques des états d'énergie plus basse à des états d'énergie plus élevée. Ces transitions sont associées à l'excitation des électrons à l'intérieur de la molécule, passant de l'état fondamental à un état excité.



Figure III.5 : Spectrophotomètre SHIMADZU UV-1800.

La loi de Beer-Lambert est souvent utilisée en spectroscopie UV-Visible pour relier quantitativement l'absorbance de la lumière à la concentration de l'espèce absorbante dans l'échantillon. Ce principe constitue la base de diverses applications de la spectroscopie UV-Visible dans des domaines tels que la chimie analytique, la biochimie, la science de l'environnement et la science des matériaux.

$$\mathbf{A = -\log T = \text{Log} (I_0 / I) = \varepsilon\, l\, c} \qquad \{III.10\}$$

Avec :

A : Absorbance

T : Transmittance

I_0: Intensité lumineuse incidente

I : Intensité lumineuse transmise

ε : Coefficient d’extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

l: Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

c : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

Dans notre étude Nous avons obtenu les spectres d'absorption UV-visible à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1800 (KYOTO, JAPAN) appartenant au Laboratoire de Chimie Appliquée- Guelma (Figure III.5), muni d'une cuvette de verre ayant un parcours optique de 1 cm et d'une lampe en deutérium (D2).

III.5.2.3. Adsorption – désorption d'azote (BET)

Les mesures d'adsorption de gaz sont largement utilisées pour déterminer la surface et la distribution de la taille des pores d'une variété de matériaux solides différents, tels que les adsorbants industriels, les catalyseurs, les pigments, les céramiques et les matériaux de construction. La mesure de l'adsorption à l'interface gaz/solide constitue également une partie essentielle de nombreuses recherches fondamentales et appliquées sur la nature et le comportement des surfaces solides.

Les caractéristiques physiques des échantillons ont été évaluées par physisorption d'azote. Cette approche permet de déterminer la surface spécifique (méthode BET), la distribution des pores et le volume poreux. Par ailleurs, l'analyse de la forme de l'isotherme et de l'hystérèse entre l'adsorption et la désorption offre des informations importantes sur la morphologie du composé étudié.

❖ **Principe**

a. Mesure de la surface spécifique

La méthode BET est basée sur la théorie de l'adsorption physique des gaz sur une surface solide, elle utilise des isothermes d'adsorption de gaz à différentes températures pour calculer la surface spécifique d'un matériau. L'analyse BET suppose que la surface solide est uniforme et que les molécules de gaz adsorbées forment une monocouche sur la surface. En utilisant des équations basées sur la théorie de l'adsorption de Langmuir, la méthode BET extrapole l'adsorption de gaz à des pressions plus élevées pour estimer la surface spécifique, La surface spécifique peut être calculée en utilisant la partie linéaire de la courbe BET [11].

$$\frac{1}{W.(\frac{P}{P_0}-1)} = \frac{1}{Wm.C} + \frac{C-1}{Wm.C} * \frac{P}{P_0} \qquad \{III.11\}$$

Avec :

W : masse adsorbée,

Wm : masse adsorbée d'une monocouche,

P : pression de l'adsorbat,

P_0 : pression d'équilibre liquide-vapeur de l'adsorbat à la température de l'isotherme,

C : constante BET., liée à l'énergie d'adsorption de la première couche.

Les valeurs de Wm et C, permettent de calculer la surface développée par l'échantillon, et elles sont obtenues à partir de l'équation précédente.

Le principe de l'analyse BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [12] est similaire à celui de l'analyse BET, mais il se concentre sur la distribution des tailles de pores dans un matériau poreux plutôt que sur la surface spécifique. Cette méthode est couramment utilisée pour caractériser la distribution des pores dans des matériaux tels que les adsorbants et les catalyseurs.

L'analyse BJH repose sur l'utilisation des isothermes d'adsorption et de désorption de gaz à différentes pressions pour déterminer la distribution des tailles de pores dans le matériau. En combinant les données des isothermes d'adsorption et de désorption, la méthode BJH utilise l'équation de Kelvin pour calculer la taille des pores à partir des points de désorption et d'adsorption correspondants. On relie le volume adsorbé pour une pression P à un rayon de pores par l'équation suivante :

$$\mathbf{Ln\ (P/P_0) = (- f.Vm.\Upsilon) / ((r_p - t).R.T)} \qquad \{III.12\}$$

Avec :

f : facteur propre à la forme des pores,

Vm : volume molaire de l'azote liquide (Vm = 34,67 $cm^3\ mol^{-1}$)

Υ : tension superficielle de l'azote liquide (Υ = $8{,}88.10^{-3}$ $N\ m^{-1}$)

r_p : rayon du ménisque

t : épaisseur de la monocouche adsorbée

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue en K.

b- Interprétation des isothermes

Les isothermes d'adsorption-désorption de gaz (Figure III.6) sont des courbes qui représentent la quantité de gaz adsorbée par unité de surface d'un matériau en fonction de la

pression du gaz à une température donnée. Ces isothermes sont essentielles pour caractériser les propriétés physiques des matériaux poreux, On peut analyser ces isothermes en les comparant à la classification de l'IUPAC [13].

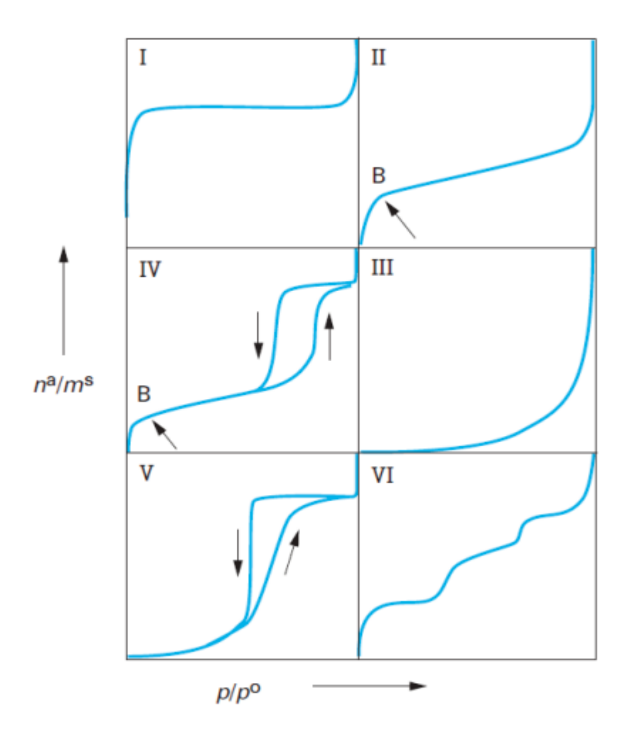


Figure III.6 : La classification des isothermes d'adsorption physiques établie par l'IUPAC [13].



Figure III.7 : Analyseur d’adsorption du nitrogène Quantachrome NovaWi.

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption qui sont généralement observés en fonction des interactions entre le gaz adsorbé et la surface du matériau. L’isotherme d’adsorption de type I est caractérisée par une adsorption monomoléculaire, où la quantité de gaz adsorbée augmente rapidement avec la pression, L’isotherme de type II montre une adsorption

multimoléculaire se produisant à des pressions relativement basses, suivie d'une adsorption monomoléculaire à des pressions plus élevées, qui est similaire au isotherme de type IV, ce dernier présente une hystérésis significative entre les courbes d'adsorption et de désorption, ce qui indique la présence de pores non uniformes ou d'une surface texturée. L'isotherme de type III présente une adsorption continue et progressive avec la pression, sans atteindre de plateau. Elle est typique des matériaux poreux avec une large distribution de taille de pores, où l'adsorption multimoléculaire domine, et finalement, l'isotherme de type V Cette isotherme montre une adsorption progressive suivie d'une hystérésis à des pressions relativement basses, puis une adsorption supplémentaire à des pressions plus élevées. Elle est associée à des matériaux mésoporeux et macroporeux, ces deux derniers isothermes sont beaucoup plus rares.

Ces types d'isothermes fournissent des informations précieuses sur la structure et les propriétés des matériaux poreux, ce qui est essentiel pour leur caractérisation et leur utilisation dans diverses applications.

Dans notre étude, nous avons mesuré les propriétés de la surface des nanoparticules de cuivre par adsorption d'azote. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été obtenues à l'aide d'un analyseur d'adsorption du nitrogène Quantachrome NovaWin version 11.0 (Figure III.7). L'échantillon avait été dégazé à 150 °C sous vide pendant 24 heures avant la mesure. La distribution de la taille des micropores et des mésopores a été estimée à l'aide du plot de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

III.5.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est un instrument précieux dans le domaine des sciences des matériaux, offrant une description morphologique détaillée, une analyse de la composition (lorsqu'elle est associée à un système d'analyse X) et une évaluation de l'homogénéité des matériaux solides. La Microscopie Électronique à Balayage utilise un faisceau d'électrons pour sonder la surface des échantillons avec une résolution élevée, ce qui permet d'obtenir des images détaillées et informatives des structures à l'échelle microscopique et nanométrique.

Dans un microscope électronique à balayage standard, les images sont générées en utilisant les électrons secondaires. Ces électrons sont hautement sensibles à leur environnement. Ainsi, pour produire des images, les électrons secondaires sont collectés par un détecteur composé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est largement utilisé pour caractériser les nanoparticules en raison de sa capacité à fournir des informations précieuses des nanomatériaux, il permet de visualiser la morphologie des nanomatériaux, y compris leur forme, leur taille, leur agglomération, leur distribution sur une échelle nanométrique et il peut être utilisé pour mesurer avec précision leur taille.



Figure III.8 : Microscope électronique à balayage Thermo Scientific Quattro ESEM.

Dans notre étude la taille et la distribution des particules de cuivre ont été étudiées à LAGHOUAT (plateau technique d'analyses physico-chimiques) par un microscope électronique à balayage Thermo Scientific Quattro ESEM équipé d'un canon à émission de champ (FEG) (Figure III.8), assurant une analyse avec un mode environnemental unique (ESEM).

III.5.2.5. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique d'analyse chimique largement utilisée pour identifier les composants chimiques d'un échantillon en fonction de leur absorption de la lumière infrarouge (situé entre 4000 et 400cm^{-1}). La FT-IR peut être utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents à la surface des nanoparticules en comparant le rayonnement incident et celui transmis à travers l'échantillon, qui offre des informations détaillées sur leur composition chimique, leur structure et leurs propriétés.

La capacité d'une molécule à absorber les vibrations dépend de sa géométrie, particulièrement de sa symétrie. La position des bandes d'absorption est étroitement liée à la différence d'électronégativité des atomes ainsi qu'à leurs masses respectives. Par conséquent, pour un matériau de composition chimique et de structure définies, l'observation d'un ensemble spécifique de bandes d'absorption caractéristiques permet son identification précise.

Dans notre étude, l'analyse Infrarouge des échantillons a été fait à l'aide d'un spectromètre FT-IR du type IRTracer-100, SHIMASZU (Figure III.9) appartenant au plateau technique d'analyses physico-chimiques-LAGHOUAT.



Figure III.9 : Spectromètre FT-IR IRTracer-100.

Références

[1] P. C. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* **1964**, *136*, B864.
[2] N. Trabelsi, S. Oueslati, R. Ksouri, M. Nassra, A. Marchal, S. Krisa, C. Abdelly, J. Mérillon, P. Waffo-Téguo, *Food Chemistry* **2014**, *146*, 466.
[3] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*, Wiley-Blackwell, **1997**.
[4] E. Nazarparvar, M. Zahedi, E. Klein, *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 10093.
[5] G. Litwinienko, K. U. Ingold, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 8982.
[6] I. Jahan, F. Erci, İ. Işıldak, *Journal of Drug Delivery Science And Technology* **2021**, *61*, 102172.
[7] V. S. Saraswathi, J. Tatsugi, P.-K. Shin, K. Santhakumar, *Journal of Photochemistry And Photobiology B: Biology* **2017**, *167*, 89.
[8] A. Khan, A. Rashid, R. Younas, C. Ren, *International Nano Letters* **2015**, *6*, 21.
[9] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*, **2011**.
[10] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions. Second edition, **1978**.
[11] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of The American Chemical Society* **1938**, *60*, 309.
[12] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *Journal of The American Chemical Society* **1951**, *73*, 373.
[13] K. S. W. Sing, *Pure And Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603.

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV.1. Étude conformationnelle de la N-E-caffeoyl tyramine (Ct) et de la N-E-feruloyl tyramine (Ft)

Dans cette étude, nous avons systématiquement calculé la surface d'énergie potentielle PES de la rotation et l'énergie ponctuelle résultante des conformères stables optimisés pour les deux molécules Ct et Ft. Cela apporte un changement radical et une fluctuation des propriétés physiques des deux molécules ; cas du point de fusion, de la solubilité, de la flexibilité et de la variété conformationnelle [1]. L'optimisation géométrique a été faite de manière à générer un grand nombre de conformères différents et cela était une stratégie primordiale dans notre recherche. Les conformères ont été choisis manuellement à l'aide de la méthode du calcul quantique en tenant compte des énergies relatives ainsi que de la configuration spatiale afin que le processus antioxydant inclue le maximum de modèles de configuration. C'est pourquoi nous avons introduit tous les conformères estimés énergétiquement préférables au cours de l'optimisation de leur géométrie et par suite les conformères prometteurs pour l'activité antioxydante ont été sélectionnés et investigués.

Les courbes d'énergie potentielle des conformères Ct et Ft en fonction de l'angle de dièdre θ autour des liaisons C5-C7, C8-C9, C9-N, N-C11 et C11-C12, ainsi que les liaisons C1-OH, C2-OH et C4′-OH ont été caractérisées en explorant par des pas de 10° les valeurs de l'angle de dièdre variant entre 0 et 360° en phase gazeuse selon la base de calcul B3LYP/6-31G(d) (Annexe A.1)

Comme illustré dans le tableau IV.1, les valeurs de l'enthalpie thermique totale dans la phase gazeuse varient entre 207,839 et 208,324 kcal/mol pour les conformères de Ct et entre 226,603 et 226,935 kcal/mol pour les conformères de Ft. La taille des conformères de Ft est supérieure à celle des conformères de Ct et les résultats obtenus révèlent que le poids moléculaire a un effet significatif sur la valeur de l'énergie thermique. Cela peut être expliqué par le fait que l'énergie thermique est une grandeur qui dépend de la taille du système ou de la quantité de substance qu'il contient. Selon les résultats présentés dans le tableau IV.1, il n'y a pas de grande différence entre les valeurs de l'énergie thermique dans les trois milieux pour la même molécule. Bien que cette différence fût négligeable, il était important de noter que toutes les valeurs d'énergie respectaient la tendance :

E (vide)>E (méthanol)>E (eau).

Tableau IV.1 : Valeurs des enthalpies thermiques (kcal/mol) des conformères de Ct et de Ft dans les phases gaz, eau et méthanol calculées au niveau de la théorie B3LYP/6-31G (d,p).

Composés	E (Kcal/mol) (vide)	E (Kcal/mol) (eau)	E (Kcal/mol) (méthanol)
Ct-1	207 ,919	207,725	207,730
Ct-2	208,035	207,827	207,832
Ct-3	208,324	208,115	208,122
Ct-4	208,263	208,029	208,035
Ct-5	207,839	207,745	207,762
Ft-1	226,603	226,449	226,558
Ft-2	226,641	226,451	226,557
Ft-3	226,935	226,744	226,753
Ft-4	226,604	226,447	226,553
Ft-5	226,727	226,533	226,546

Les calculs de DFT ont révélé que chaque molécule pouvait adopter cinq conformations à faible énergie, y compris les conformères positions trans et cis. Tout d'abord, chaque conformère du composé Ct est stabilisé par la formation d'une liaison hydrogène entre les positions 1-OH et 2-OH, et entre les positions 1-OH et 4′-OH dans les deux conformères Ct-3, Ct-4.

Comme le montre la figure IV.1a, cinq conformères ont été sélectionnés pour le composé Ct. Les conformères Ct-3 et Ct-4 sont incurvés et stabilisés par la liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles et l'interaction hydrophobe des cycles phényles, tandis que les conformères Ct-1, Ct-2 et Ct-5, avec une énergie relative d'environ 1,62, 1,66 et 6,94 kcal/mol respectivement par rapport au minimum global Ct-4, présentaient une forme allongée par rapport aux deux autres conformères. La stabilisation des conformères Ct peut être représentée par la tendance suivante :

Ct-4>Ct-3>Ct-5>Ct-1>Ct-2

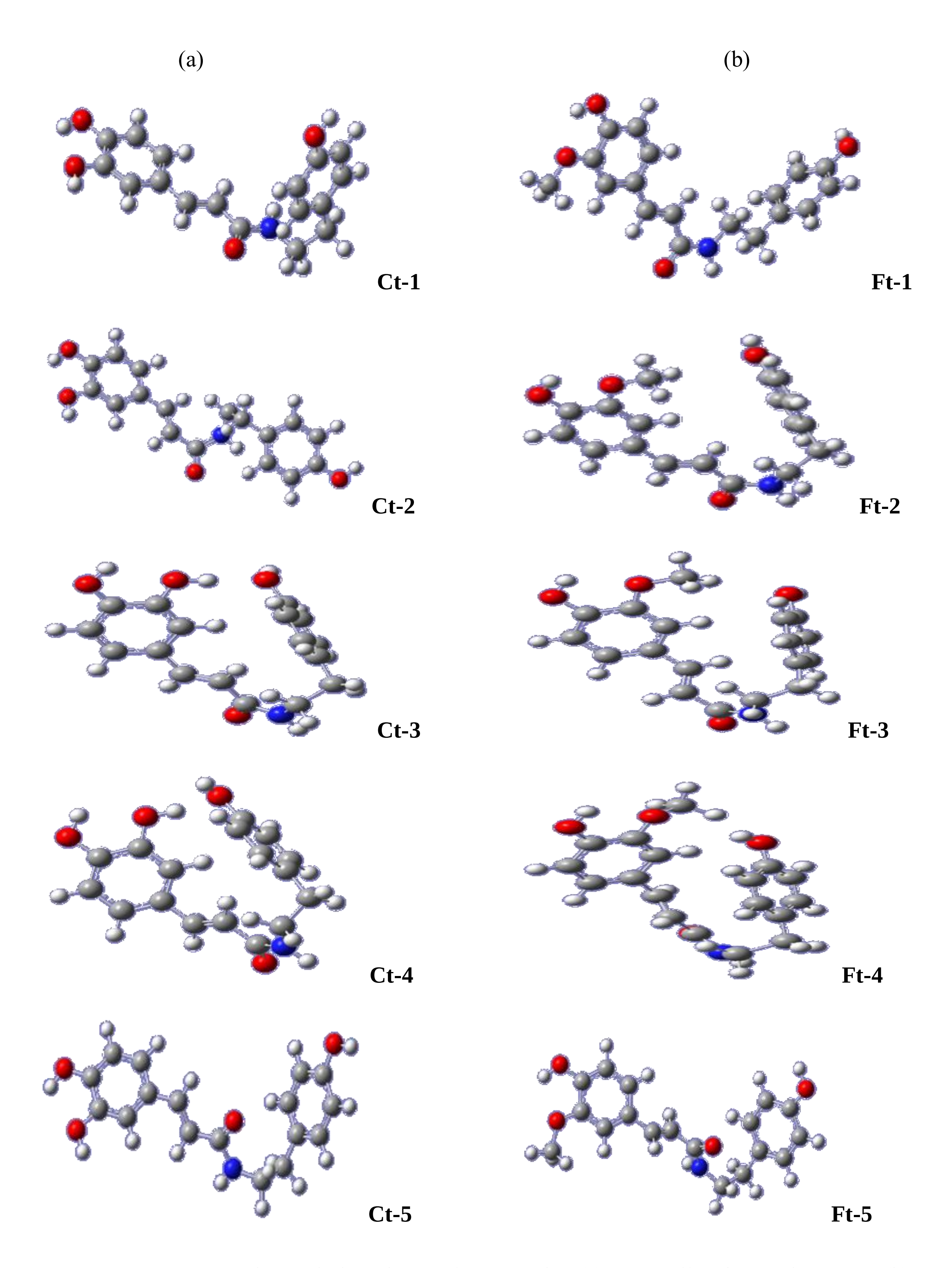


Figure IV.1 : Géométries optimisés des conformères de : (a) N-E-caffeoyl tyramine, **Ct** et (b) N-E-feruloyl tyramine, **Ft**.

On a par ailleurs choisi cinq conformères pour le composé Ft, y compris des conformères cis et trans (figure IV.1b). Il convient de noter qu'il n'y a pas de liaison hydrogène entre le 4′-OH et le groupe méthoxyle du fait de l'effet stérique dans tous les conformères Ft, même dans les modèles coudés (Ft-3 et Ft-4).

La stabilité des conformères Ct ne correspond pas à celle de leurs analogues méthoxy dans les conformères Ft. Notons que le groupe méthoxy en position 1-OH dans Ft inverse l'ordre de stabilisation des conformères et suit le classement :

Ft-5>Ft-1>Ft-2>Ft-3>Ft-4

IV.1.1. Enthalpie de dissociation de liaison

Les valeurs de BDE ont été obtenues par les différences d'enthalpie entre la molécule neutre et son radical et en y ajoutant le radical hydrogène, les molécules ayant une faible valeur de BDE sont supposées présenter une forte capacité de piégeage des radicaux. Généralement, plus la valeur de BDE est faible, plus le composé est actif puisque les molécules à faible valeur de BDE signifient que l'antioxydant est capable de libérer plus facilement l'atome d'hydrogène au cours d'une réaction avec des radicaux libres [2].

Les valeurs de BDE calculées sont attribuées à la délocalisation des électrons π, ce qui conduit à la stabilisation des radicaux obtenus après la perte des atomes d'hydrogène H. De plus, ces valeurs ont été utilisées pour évaluer les différences d'activité antioxydante entre les radicaux [3]. Lors de l'analyse des résultats de BDE, nous avons étudié l'influence de la position des groupes hydroxyle, méthoxy et mercapto sur l'activité antioxydante de tous les modèles étudiés. Les valeurs de BDE calculées en phase gazeuse des 05 conformères sélectionnés de Ct et Ft sont présentées dans le tableau IV.2. Ce résultat est en compatibilité relative avec l'étude HOMO et LUMO des conformères de Ct (Figure IV.2) et HOMO et LUMO des conformères de Ft (Figure IV.3).

La différence d'énergie entre HOMO et LUMO de chaque conformère, connue sous le nom d'écart énergétique, peut être utilisée pour déterminer les valeurs de dureté chimique et de douceur d'une molécule. Une molécule qui possède un grand écart énergétique HOMO-LUMO est dure, moins réactive et moins polarisable, alors qu'une molécule avec un petit écart énergétique HOMO-LUMO serait considérée comme douce, plus réactive et plus polarisable [4].

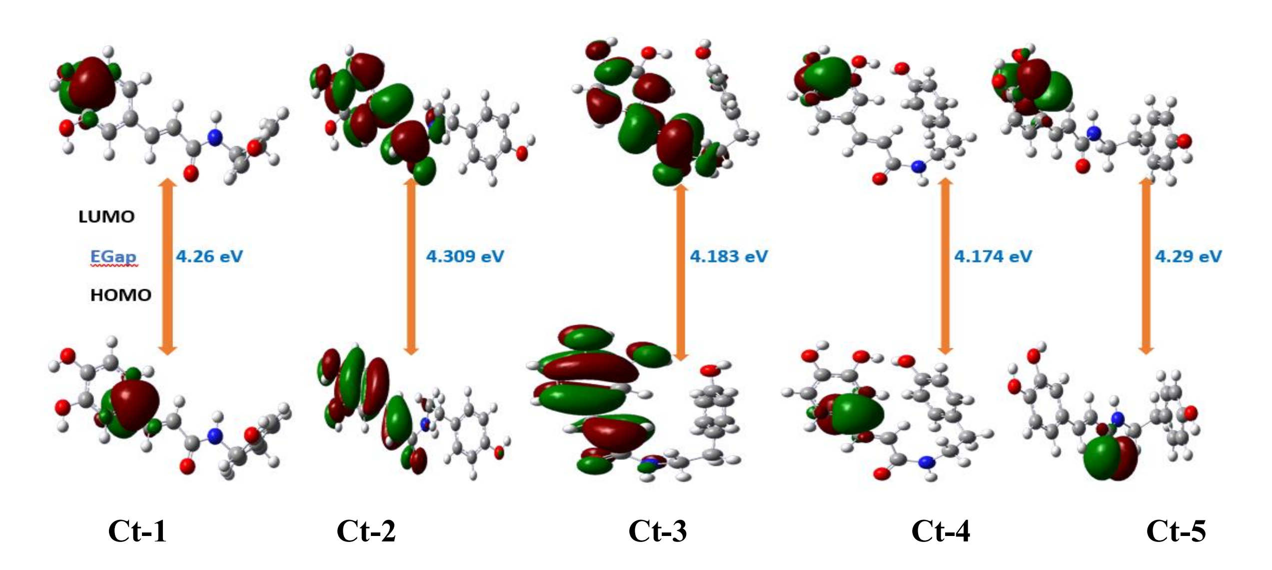


Figure IV.2 : Orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des conformères de Ct.

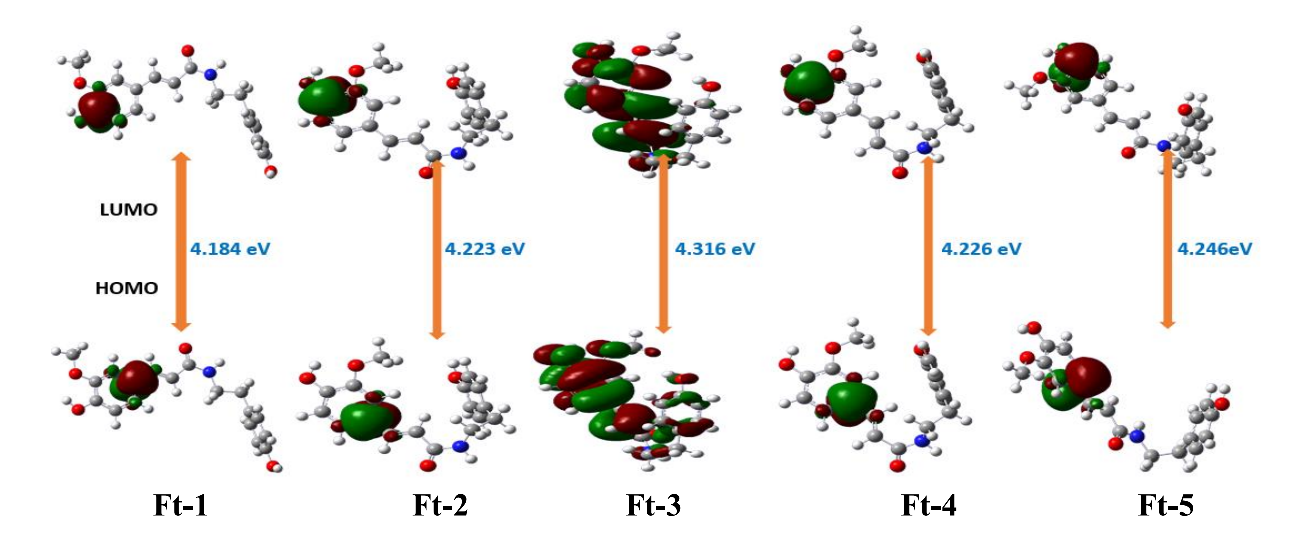


Figure IV.3 : Orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des conformères de Ft.

La figure IV.2 révèle que le conformère Ct-4 présente le plus petit écart énergétique et que le conformère Ct-2 présente le plus grand écart énergétique parmi les conformères étudiés de la molécule de N-E-caffeoyl tyramine. Cependant La figure IV.3 révèle que le conformère Ft-1 a le plus petit écart énergétique et le conformère Ft-3 a le plus grand écart énergétique parmi les conformères étudiés de la molécule N-E-feruloyl tyramine. Par conséquent, les conformères Ct-4 et Ft-1 sont considérés comme les plus réactifs, et les conformères Ct-2 et Ft-3 sont considérés comme les moins réactifs.

En outre, les résultats de la fraction catéchol ont révélé que les valeurs de BDE des CT suivaient la tendance :

Ct-1<Ct-5<Ct-2<Ct-4<Ct-3

Le Ct-1, avec une valeur de BDE évaluée à 70,54 kcal/mol (Tableau IV.2), n'était pas le conformère le plus stable, et sa contribution à l'activité antioxydante globale du Ct était plus élevée que celle du Ct-4 conformère le plus stable, avec une différence de 2,23 kcal/mol. De plus, le Ct-2 était le conformère le moins stable, bien que sa contribution à l'activité antioxydante globale (71,46 kcal/mol) était meilleure que celle du Ct-4 (72,77 kcal/mol) conformère le plus stable.

Il est intéressant de noter que les valeurs de BDE pour les groupes hydroxyles sur les motifs phényles dépendent de l'orientation de la liaison hydrogène. D'autre part, la contribution du groupe 1-OH était comprise entre 73,63 et 74,61 kcal/mol dans la fraction catéchol. Pour la position 4'-OH les valeurs de BDE dans tous les modèles étudiés de Ct fluctuaient entre 79,66 et 81,79 kcal/mol. Les réactions d'abstraction de l'atome d'hydrogène se sont produites plus facilement, en raison de leurs valeurs de BDE qui étaient inférieures à l'énergie des liaisons covalentes O-H dans le milieu aqueux (119,02 kcal/mol).

Contrairement aux résultats obtenus avec Ct, on n'a pas trouvé de différence significative entre les valeurs de BDE de tous les conformères de Ft sélectionnés (79,25 à 79,71 kcal/mol). Ce résultat indique que les conformères choisis ont pratiquement la même contribution à l'activité antioxydante du composé Ft. Aucune isomérisation conformationnelle n'influe sur les valeurs de BDE des conformères de Ft étudiés. D'autre part, en position 4′-OH, les valeurs de BDE ont varié de 80,58 à 82,17 kcal/mol.

Tous les composés Ct et Ft ont des propriétés antioxydantes qui résultent de la synergie entre les propriétés des conformères et leurs différentes propriétés chimiques et électroniques.

IV.1.1.1 La contribution de la fraction catéchol dans les valeurs de BDE

Nous avons calculé les valeurs de BDE de l'ortho-quinone obtenue par la perte des deux atomes d'hydrogène de la fraction catéchol pour tous les conformères de Ct étudiés [5].

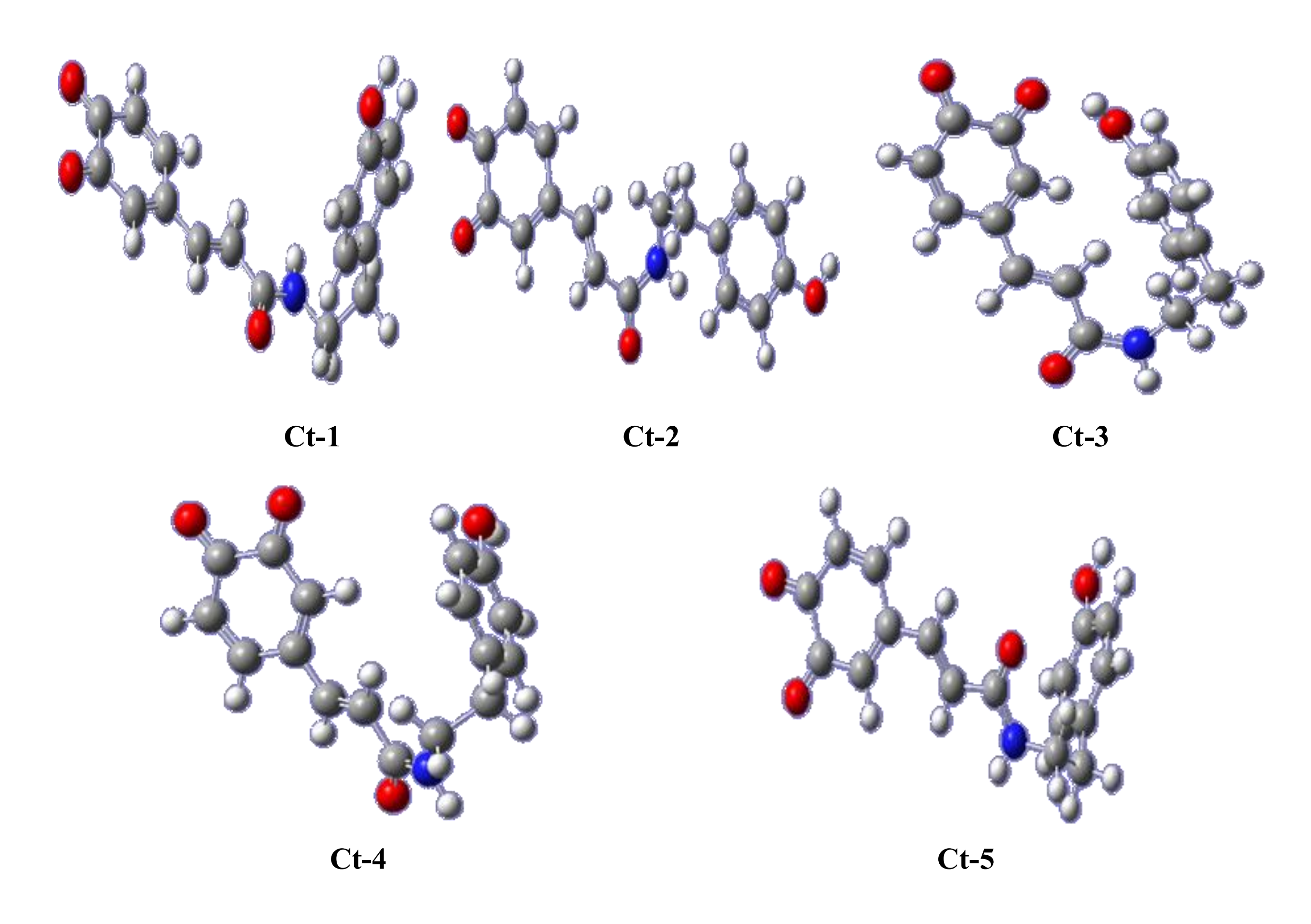


Figure IV.4 : La géométrie ortho-quinone des cinq conformères de Ct.

Le tableau IV.2 illustre la valeur de BDE pour la structure semi-quinone ainsi que les valeurs de BDE calculées pour la structure quinone formée par la perte des deux atomes d'hydrogène (Figure IV.4). Les résultats ont révélé que seul le Ct-4 a contribué à l'activité antioxydante de la structure ortho-quinone, car la BDE de la structure quinone formée par la perte des deux atomes d'hydrogène est inférieure à celle de la structure semi-quinone. Ces résultats ont montré que la stabilité de la structure semi-quinone et sa contribution à l'activité antioxydante des deux composés étaient remarquables.

Tableau IV.2 : Valeurs de l'enthalpie de dissociation des liaisons (kcal/mol) à 298,15 K en phase gazeuse pour les conformères Ct et Ft calculées au niveau de la théorie B3LYP/6-31G (d,p).

	Ct-1		**Ct-2**		**Ct-3**		**Ct-4**		**Ct-5**	
	BDE[a]	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**
1-OH	80,29	73,92	81,08	74,61	81,14	74,61	80,10	73,63	80,30	73,92
2-OH	77,65	70,54	77,95	71,46	80,43	73,75	79,39	72,77	77,32	70,89
4'-OH	87,63	80,82	88,66	81,79	87,52	80,64	86,48	79,66	86,95	80,02
O-quinone	78,56	72,42	79,50	73,23	81,12	74,76	78,91	72,65	79,09	72,89
	Ft-1		**Ft-2**		**Ft-3**		**Ft-4**		**Ft-5**	
	BDE[a]	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**
2-0H	86,52	79,70	86,58	79,71	86,44	79,62	86,07	79,25	86,43	79,62
4'-OH	88,99	82,17	88,35	81,56	88,11	81,27	87,37	80,58	87,89	81,07

IV.1.2. Mécanisme de transfert d'un électron et de transfert d'un proton (SET-PT)

IV.1.2.1. Potentiel d'ionisation adiabatique

Suite à l'étude effectuée par Trabelsi et al. [6], le mécanisme SET-PT a été évalué. L'AIP est un descripteur physique caractérisant la possibilité d'un don d'électrons, de ce fait, les molécules présentant les valeurs de potentiel d'ionisation adiabatique les plus faibles sont les plus actives [7].

Les valeurs de l'AIP pour les 10 conformères sélectionnés de Ct et Ft sont résumées dans le tableau IV.3. Pour les conformères de Ct, les valeurs d'AIP suivent la tendance :

Ct-3<Ct-5<Ct-1<Ct-4<Ct-2

On observe que la plus faible valeur de potentiel d'ionisation adiabatique a été trouvée pour le conformère Ct-3 (162,42 kcal/mol), sachant qu'il n'est pas le plus stable. En revanche, le Ct-4, le conformère le plus stable, a donné une valeur d'AIP plus élevée (163,46 kcal/mol). Dans le cas de Ct-2, conformère le moins stable, son AIP est le plus élevé avec une valeur de 165,13 kcal/mol.

D'autre part, les valeurs d'AIP des conformères de Ft augmentent dans l'ordre suivant :

Ft-4<Ft-3<Ft-5<Ft-2<Ft-1

Dans ce modèle, le Ft-4 possède le meilleur AIP, avec une valeur évaluée à 158,58 kcal/mol. Dans le cas des conformères de Ft, les valeurs d'AIP sont inférieures à celles des conformères de Ct. Ces résultats ne sont pas accord avec le test de réduction du fer effectué par Trabelsi et al. [6] où le pouvoir antioxydant de Ct était significativement plus élevé que celui de Ft et de l'acide ascorbique [6].

Les résultats montrent le grand pouvoir donneur d'électrons de ces molécules, en particulier de Ct, pour neutraliser les radicaux libres en formant des produits stables.

Le pouvoir réducteur d'un composé est un indice révélateur de son activité antioxydante potentielle [8], cependant, les valeurs du potentiel d'ionisation sont inférieures à celles de l'affinité du proton (PA) dans le vide, ce résultat est en entière concordance avec les travaux d'Urbaniak et al. [9].

IV.1.2.2. Enthalpie de dissociation des protons

La PDE est la deuxième étape du mécanisme SET-PT. Les valeurs de PDE de Ct et Ft sont présentées dans le tableau IV.3, la PDE pour Ct en phase gazeuse est classée dans l'ordre suivant :

Ct-2<Ct-5<Ct-1<Ct-3=Ct-4

Il est facile pour le radical cationique de perdre un électron suite au potentiel d'ionisation adiabatique donnant ainsi un radical en position 2-OH dans tous les conformères étudiés. La plus faible valeur a été trouvée dans le conformère le moins stable Ct-2 (230,15 kcal/mol). Ces résultats ne sont pas en accord avec les valeurs de BDE : le composé ayant les valeurs de PDE les plus élevées présente la valeur de BDE la plus faible.

Tableau IV.3 : Les valeurs calculées de l'enthalpie de dissociation du proton (PDE) et du potentiel d'ionisation adiabatique (AIP) (kcal/mol) des conformères de Ct et Ft.

Ct		AIP (vide)	PDE (vide)	Ft		AIP (vide)	PDE (vide)
Ct-1	**1-OH**		234,25	**Ft-1**	**2-OH**		240,55
	2-OH	163,37	231,61		**4'-OH**	163,30	243,02
	4'-OH		241,59				
Ct-2	**1-OH**		233,28	**Ft-2**	**2-OH**		241,15
	2-OH	165,13	230,15		**4'-OH**	162,77	242,92
	4'-OH		240,87				
Ct- 3	**1-OH**		235,02	**Ft-3**	**2-OH**		242,93
	2-OH	162,42	234,31		**4'-OH**	160,48	244,23
	4'-OH		241,39				
Ct-4	**1-OH**		235,02	**Ft-4**	**2-OH**		245,20
	2-OH	163,46	234,31			158,58	
	4'-OH		241,39		**4'-OH**		246,87
Ct-5	**1-OH**		234,53	**Ft-5**	**2-OH**		242,76
	2-OH	163,11	231,54			161,01	
	4'-OH		242,48		**4'-OH**		244,21

IV.1.3. Mécanisme de transfert d'électrons et perte de protons (SPLET)

Un autre mécanisme pour les antioxydants est la déprotonation suivie d'un transfert d'électrons (SPLET), dont l'étude se fait en calculant l'affinité protonique (PA) et l'enthalpie de transfert d'électrons (ETE) [8]. Litwinienko et al. [10] et Foti et al. [11] ont étudié les différences entre les analyses expérimentales expliquant ces processus. Quelques travaux ont montré que les anions phénoxydes formés dans le processus de piégeage sont de meilleurs donneurs d'électrons que les molécules neutres [12].

IV.1.3.1 Affinité des protons

D'après les résultats du tableau IV.4, et concernant les valeurs de PA en position 2-OH des différents conformères de Ct en phase gazeuse, Ct-1 a présenté la valeur la plus élevée évaluée à 337,10 kcal/mol bien qu'il présente la valeur de BDE la plus faible. Les conformères les plus stables présentent les valeurs de PA les plus faibles.

Les résultats ont montré que le PA des modèles Ft était plus élevé que celui du modèle Ct, le Ft-2 a présenté la valeur la plus faible (346,32 kcal/mol) en position 4′-OH. Ce résultat diffère à la fois des résultats de PA des conformères Ct et de la structure de stabilisation des modèles. D'autre part, les valeurs de PA les plus faibles ont été observées en position 4'-OH dans tous les modèles, à l'exception du Ft-1 et Ft-5 (position 2-OH).

IV.1.3.2. Enthalpie de transfert des électrons

Nous avons étudié dans cette partie la possibilité de transfert d'électrons des conformères Ct et Ft déprotonés en phase gazeuse en calculant l'enthalpie de transfert d'électrons (ETE) (tableau IV.4). Parmi les conformères étudiés, le Ct-2 a montré la valeur ETE la plus faible. Les valeurs ETE peuvent être classées dans l'ordre suivant :

Ct-2<Ct-1<Ct-5<Ct-3=Ct-4

Tableau IV.4 : Les valeurs calculées de l'affinité des protons (PA) et l'enthalpie de transfert d'électrons (ETE) (kcal/mol) des conformères Ct et Ft.

<table>
<tr><th colspan="2">Ct</th><th>PA (vide)</th><th>ETE (vide)</th><th colspan="2">Ft</th><th>PA (vide)</th><th>ETE (vide)</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Ct-1</td><td>1-OH</td><td>343,15</td><td>54,47</td><td rowspan="3">Ft-1</td><td>2-OH</td><td>349,91</td><td>53,94</td></tr>
<tr><td>2-OH</td><td>337,10</td><td>57,88</td><td rowspan="2">4’-OH</td><td rowspan="2">355,99</td><td rowspan="2">50,33</td></tr>
<tr><td>4’-OH</td><td>352,97</td><td>51,99</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Ct-2</td><td>1-OH</td><td>340,38</td><td>58,03</td><td rowspan="3">Ft-2</td><td rowspan="2">2-OH</td><td rowspan="2">348,78</td><td rowspan="2">53,22</td></tr>
<tr><td>2-OH</td><td>334,36</td><td>60,92</td></tr>
<tr><td>4’-OH</td><td>355,81</td><td>50,19</td><td>4’-OH</td><td>346,32</td><td>59,36</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Ct-3</td><td>1-OH</td><td>330,45</td><td>66,99</td><td rowspan="3">Ft-3</td><td rowspan="2">2-OH</td><td rowspan="2">348,91</td><td rowspan="2">54,49</td></tr>
<tr><td>2-OH</td><td>333,94</td><td>62,79</td></tr>
<tr><td>4’-OH</td><td>330,45</td><td>73,36</td><td>4’-OH</td><td>348,50</td><td>56,21</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Ct-4</td><td>1-OH</td><td>331,49</td><td>66,99</td><td rowspan="3">Ft-4</td><td rowspan="2">2-OH</td><td rowspan="2">350,74</td><td rowspan="2">53,03</td></tr>
<tr><td>2-OH</td><td>334,97</td><td>62,79</td></tr>
<tr><td>4’-OH</td><td>331,49</td><td>73,36</td><td>4’-OH</td><td>346,75</td><td>58,71</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Ct-5</td><td>1-OH</td><td>340,27</td><td>57,37</td><td rowspan="3">Ft-5</td><td rowspan="2">2-OH</td><td rowspan="2">349,78</td><td rowspan="2">53,98</td></tr>
<tr><td>2-OH</td><td>334,68</td><td>59,98</td></tr>
<tr><td>4’-OH</td><td>351,32</td><td>54,27</td><td>4’-OH</td><td>353,35</td><td>51,89</td></tr>
</table>

Les valeurs d'ETE les plus faibles ont été trouvées en position 4′-OH pour les conformères Ct-2, Ct-1 et Ct-5 avec des valeurs de 50,19 ; 51,99 et 54,27 kcal/mol, respectivement. La position 2-OH dans les conformères Ct-3 et Ct-4 a donné la même ETE, avec une valeur de 62,79 kcal/mol. Par contre, la valeur d'ETE des conformères Ft était dans la tendance suivante :

Ft-1<Ft-5<Ft-4<Ft-2<Ft-3

Les valeurs d'ETE les plus faibles ont été trouvées pour Ft-1 et Ft-5 en position 4′-OH, ce qui est en accord avec les valeurs trouvées pour les conformères Ct.

IV.1.4. Relation conformation-activité antioxydante

Les résultats de notre étude sur les conformères Ct et Ft et l'étude des différents paramètres décrivant les mécanismes contrôlés par le processus antioxydant nous ont conduit vers une autre approche pour mieux comprendre le comportement des molécules étudiées dans ce processus. Pour que la relation entre la conformation et l'activité antioxydante soit mieux éclaircie, nous avons proposé dans cette partie une autre recherche sur l'analyse des conformations de Ct-4 et Ft-4 afin d'évaluer la contribution des propriétés antioxydantes du plus grand nombre de conformères possibles. Ainsi, nous avons déterminé les PES des liaisons de rotation ainsi que l'énergie des conformères optimisés stables du Ct-4 et du Ft-4.

Nous avons alors sélectionné quatre conformères pour le Ct-4 (Figure IV.5**)** et trois conformères pour le Ft-4 (Figure IV.6) en se basant sur l'énergie minimale globale obtenue par l'analyse PES des différents conformères afin d'évaluer leurs contributions à l'activité antioxydante globale (Annexe A.2).

Selon le tableau IV.5, les résultats révèlent que les valeurs de BDE de Ct-4 suivent la tendance suivante :

Ct-4-3<Ct-4-4<Ct-4-2<Ct-4-1

Dans le cas du Ct-4-3, dont la valeur de BDE est la plus faible (68,11 kcal/mol), il ne s'agit pas du conformère le plus stable, mais sa contribution à l'activité antioxydante globale du Ct est plus élevée que celle du Ct-4-1 (72,77 kcal/mol), le conformère le plus stable, avec une différence de 4,66 kcal/mol.

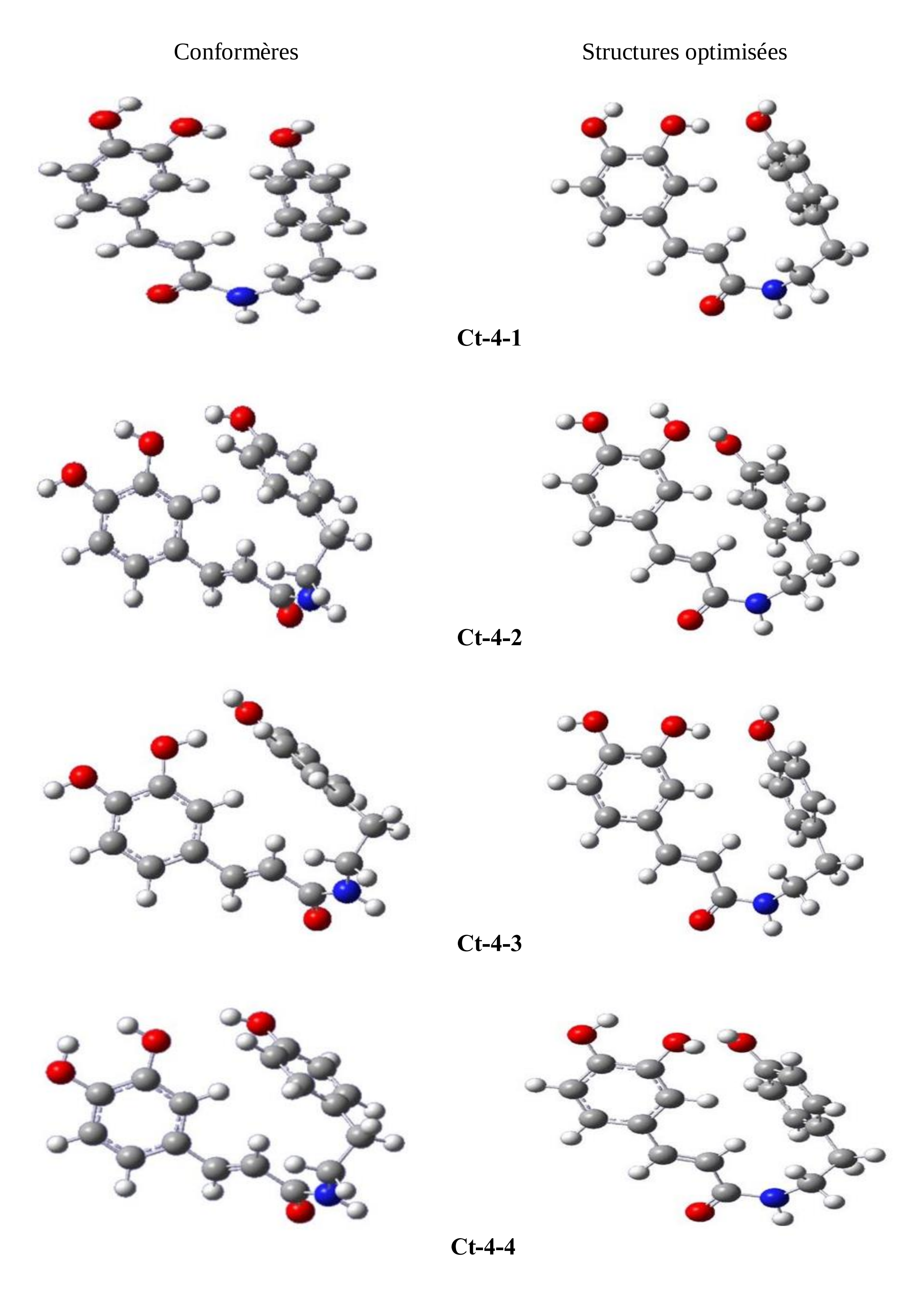


Figure IV.5 : Optimisation de la géométrie des quatre conformères de Ct-4 sélectionnés.

Tableau IV.5 : Valeurs de l'enthalpie de dissociation des liaisons calculées (kcal/mol) à 298,15 K en phase gazeuse et en phase liquide pour les conformères de Ct-4.

Composés		BDE[a] (vide)	BDE[b] (vide)	BDE[a] (eau)	BDE[b] (eau)	BDE[a] (méthanol)	BDE[b] (méthanol)
Ct-4-1	1-OH	80,10	73,63	83,64	77,05	83,63	77,04
	Conformère 1-OH	80,10	73,63	82,62	76,14	82,57	76,08
	2-OH	87,03	80,25	84,34	77,79	84,40	77,85
	Conformère 2-OH	79,39	72,77	81,42	74,85	81,37	74,81
	4'-OH	86,48	79,66	86,85	80,15	86,86	80,35
	O-quinone	78,91	72,65				
Ct-4-2	1-OH	87,27	80,60	85,76	79,23	85,80	79,27
	Conformère 1-OH	78,48	72,14	81,19	74,76	81,13	74,70
	2-OH	77,77	71,28	79,26	72,69	79,24	72,67
	4'-OH	90,48	83,50	87,70	80,81	87,77	80,88
	Conformère 4'-OH	84,85	78,17	85,42	78,77	85,42	78,76
	O-quinone	78,10	71,90				
Ct-4-3	1-OH	84,08	77,43	86,29	79,61	86,34	79,66
	Conformère 1-OH	75,28	68,97	80,08	73,63	79,98	73,54
	2-OH	82,22	75,59	81,80	75,29	81,82	75,30
	Conformère 2-OH	74,58	68,11	78,88	72,35	78,79	72,26
	4'-OH	87,33	80,50	87,01	80,27	87,04	80,30
	Conformère 4'-OH	81,66	74,99	84,31	77,64	84,27	77,60
	O-quinone	76,50	70,32				
Ct-4-4	1-OH	76,19	69,81	79,72	73,26	79,64	73,18
	2-OH	86,95	79,99	82,79	76,12	82,87	76,19
	Conformère 2-OH	75,48	68,95	78,52	71,98	78,44	71,91
	4'-OH	82,56	75,83	86,13	79,22	86,19	79,27
	Conformère 4'-OH	82,56	75,83	83,95	77,27	83,92	77,24
	O-quinone	76,96	70,73				

On remarque que le conformère Ct-4-3 présente les valeurs de BDE les plus faibles dans tous les conformères Ct étudiés. D'autre part, la BDE de la position 1-OH dans les quatre conformères Ct-4 est très proche de celle obtenue dans la position pharmacophore (2-OH) avec un écart constant de 0,86 kcal/mol dans les quatre modèles sélectionnés. Par ailleurs, la contribution du 1-OH à l'activité antioxydante globale est très proche de celle du 2-OH. Les valeurs de BDE de la position 4′-OH présentent une différence constante de 6,88 kcal/mol par rapport à celle obtenue en position 2-OH dans tous les conformères Ct-4 sélectionnés.

Pour le Ct-4, les valeurs de BDE en phase aqueuse et dans le méthanol sont similaires. Pratiquement, tous les modèles Ct étudiés peuvent libérer leurs atomes d'hydrogène (H^+) dans la phase gazeuse plus facilement comparativement à la phase liquide [13], avec un écart moyen de 2,69 kcal/mol.

Le tableau IV.6 présente les valeurs de BDE des trois conformères de Ft-4 selon un ordre de grandeur :

Ft-4-3<Ft-4-2<Ft-4-1

Ft-4-1 **Ft-4-2** **Ft-4-3**

Figure IV.6 : Optimisation de la géométrie des trois conformères de Ft-4 sélectionnés.

Les modèles Ft montrent le contraire de la performance des modèles Ct. Les valeurs de BDE dans l'eau et le méthanol sont inférieurs à celles obtenues en phase gazeuse en position 2-OH. En position 2-OH, les valeurs de BDE étaient les plus faibles (79,25, 78,04 et 76,29 kcal/mol)

(tableau IV.6) et ces sites contribuent majoritairement à la réactivité antioxydante du composé Ft. En outre, nous avons calculé les valeurs de BDE dans le méthanol afin de prévoir le test antioxydant effectué dans ce solvant [14] et dans l'eau qui constitue la principale substance que l'on trouve dans tous les types de liquides physiologiques.

Tableau IV.6 : Valeurs de l'enthalpie de dissociation des liaisons (kcal/mol) à 298,15 K dans les phases gaz et solvant pour les conformères de Ft-4.

Composés		BDE[a] (vide)	BDE[b] (vide)	BDE[a] (eau)	BDE[b] (eau)	BDE[a] (méthanol)	BDE[b] (méthanol)
Ft-4-1	**2-OH**	86,07	79,25	83,87	77,31	83,96	77,39
	4'-OH	87,37	80,58	87,69	80,43	87,71	81,01
Ft-4-2	**2-OH**	84,78	78,04	83,90	77,36	83,96	77,41
	4'-OH	87,01	80,21	87,70	80,99	87,74	81,02
Ft-4-3	**2-OH**	83,09	76,29	82,95	76,26	82,96	76,27
	4'-OH	85,87	79,02	83,37	76,81	83,48	76,92

On remarque que les modèles Ft et Ct présentent une capacité de réduction du radical DPPH importante, qui est, respectivement, 19 à 23 fois supérieure à celle du contrôle positif, le BHT (IC50 = 11,51 g/ml) [6]. Nous avons obtenu des valeurs de BDE qui ont révélé que l'activité antioxydante des modèles Ct était supérieure à celle trouvée dans les conformères Ft. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement par Trabelsi et al. [6] selon la méthode de réduction du fer et non selon la méthode DPPH.

On peut expliquer que la contradiction des modèles Ct et Ft entre le test BDE et le test DPPH est dû à la cinétique du processus de piégeage du DPPH qui est partiellement régi par le mécanisme SPLET, à cause de la contribution des phénolates au piégeage du DPPH, en plus de l'HAT. L'hypothèse de la contribution du mécanisme SPLET au mécanisme HAT peut donc être proposée.

Dans la méthode de la réduction du fer, l'intervention en BDE de Ct était nettement supérieure à celles de l'acide ascorbique et du Ft [6]. Nos résultats démontrent les propriétés donneuses d'électrons de ces molécules, en particulier le Ct, pour neutraliser les radicaux libres en formant des produits stables (Figures IV.7 et IV.8), ces résultats sont en accord avec des travaux

expérimentaux confirmant que le pouvoir de réduction d'un composé est un indicateur important de son activité antioxydante potentielle [3].

IV.1.4.1. Le mécanisme SET-PT

Contrairement aux valeurs de BDE, nos résultats indiquent que les valeurs AIP des conformères de Ft-4 sont inférieures à celles obtenues pour les modèles Ct-4 en solution et en phase gazeuse. En observant de plus près, on remarque que la valeur des AIP varie suivant la structure de la molécule globale et de la délocalisation et de la conjugaison des électrons π, alors que les valeurs de BDE varient selon l'environnement et la présence des groupements OH et OCH_3.

On peut voir que la valeur la plus faible d'AIP a toujours été trouvée pour les conformères Ft-4 dans tous les milieux étudiés. Cela indique que le pouvoir électro donneur du Ft-4 est toujours plus fort que celui de Ct-4, peu importe l'environnement étudié. Notons que dans le vide les valeurs les plus faibles ont été trouvées pour le Ft-4-2 (159,67 kcal/mol). Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux obtenus par Trabelsi et al. [6] dans le test de réduction du fer.

Le solvant a exercé une influence importante sur les valeurs d'AIP (tableau IV.7) comparativement à son effet sur les valeurs de BDE. Cette différence est liée à la charge des radicaux cationiques et leur sensibilité à la polarité du solvant. Notons que les valeurs d'AIP dans les solutions sont nettement inférieures à celles obtenues dans le vide. Les valeurs d'AIP dans les environnements étudiés suivent la tendance suivante :

$$\mathbf{AIP_{eau} < AIP_{méthanol} < AIP_{phase\ gazeuse}}.$$

Les valeurs de PDE des modèles étudiés dans le vide (228,10 à 244,67 kcal/mol) sont largement supérieures à celles trouvées dans l'eau (2,93 à 14,41 kcal/mol) et dans le méthanol (14,43 à 26,03 kcal/mol), en effet, les valeurs des PDE augmentent avec la diminution de la polarité du solvant. Ces résultats sont directement corrélés à une forte enthalpie d'hydratation des protons dans les milieux liquides et sont en accord avec ceux déjà rapportés [5]. Les valeurs de PDE les plus basses ont été trouvées dans le Ct-4-2 et le Ct-4-4 avec des valeurs de (228,10 à 228,21 kcal/mol).

Tableau IV.7 : Les valeurs de l'enthalpie de dissociation du proton et du potentiel d'ionisation adiabatique des conformères Ct-4 et Ft-4 (kcal/mol).

Composés		AIP (vide)	AIP (eau)	AIP (méthanol)	PDE (vide)	PDE (eau)	PDE (méthanol)
Ct-4-1	**1-OH**	162,42	104,26	109,42	235,02	8,88	20,46
	Conformère 1-OH				235,02	7,87	19,40
	2-OH				241,95	9,59	21,23
	Conformère 2-OH				234,31	6,67	18,20
	4'-OH				241,39	12,10	23,68
Ct-4-2	**1-OH**	167,01	105,84	111,06	237,60	9,43	20,99
	Conformère 1-OH				228,81	4,86	16,31
	2-OH				228,10	2,93	14,43
	4'-OH				240,80	11,37	22,95
	Conformère 4'-OH				235,18	9,09	20,60
Ct-4-3	**1-OH**	162,54	103,88	109,03	238,87	11,93	23,56
	Conformère 1-OH				230,08	5,72	17,20
	2-OH				237,01	7,43	19,04
	Conformère 2-OH				229,37	4,51	16,01
	4'-OH				242,13	12,64	24,26
	Conformère 4'-OH				236,46	9,95	21,49
Ct-4-4	**1-OH**	164,60	103,45	108,67	228,92	5,78	17,22
	2-OH				239,69	8,85	20,45
	Conformère 2-OH				228,21	4,57	16,02
	4'-OH				235,30	12,19	23,77
	Conformère 4'-OH				235,30	10,01	21,50
Ft-4-1	**2-OH**	160,48	102,89	108,07	242,93	10,50	22,13
	4'-OH				244,23	14,31	25,89
Ft-4-2	**2-OH**	159,67	102,80	107,96	242,45	10,61	22,25
	4'-OH				244,67	14,41	26,03
Ft-4-3	**2-OH**	162,17	100,54	105,06	238,26	11,92	24,15
	4'-OH				241,04	12,34	24,67

IV.1.4.2. Le mécanisme SPLET

Dans cette partie, la tendance à la déprotonation et au transfert d'électrons des conformères de Ct-4 et de Ft-4 en phase gazeuse et en solution a été étudiée.

Comme le montre le tableau IV.8, les valeurs de PA des modèles Ct-4 suivent la tendance suivante :

Ct-4-3<Ct-4-4<Ct-4-2<Ct-4-1

L'ordre est en accord avec celui des valeurs de la BDE. La contribution majeure aux propriétés antioxydantes se trouve dans la phase gazeuse avec les positions 1-OH et 4′-OH. Dans l'eau, les valeurs de PA ont considérablement diminué pour tous les conformères, avec une différence de 295,04 à 297,32 kcal/mol, et ont baissé dans le méthanol, avec des valeurs de 282,21 à 277,66 kcal/mol. Les résultats obtenus confirment que les valeurs de PA calculées dans les solvants sont inférieures à celles calculées dans le vide pour tous les modèles étudiés. Similairement à PDE, les valeurs de PA sont considérablement réduites de la phase gazeuse à la solution, grâce aux enthalpies de solvatation élevées du proton.

D'après les valeurs de PA des conformères de Ct-4, PA dans le solvant suit la séquence :

1-OH<4'-OH<2-OH.

On trouve une meilleure contribution de PA dans la position 1-OH avec des valeurs de 30,23 et 43,07 kcal/mol dans l'eau et le méthanol, respectivement. Les valeurs de PA sont cohérentes dans toutes les positions OH, de 0,36 à 2,9 kcal/mol dans l'eau et de 0,35 à 2,93 kcal/mol dans le méthanol. Les contributions des positions OH à l'activité antioxydante globale par le mécanisme de déprotonation ne diffèrent pas de manière considérable.

Par contre, les valeurs de PA des conformères Ft-4 étaient plus élevées que celles des modèles Ct-4 et varient de 13,57 à 18,05 kcal/mole en phase gazeuse, de 7,22 à 12,23 kcal/mol dans le méthanol et de 7,07 à 8,24 kcal/mol dans l'eau. Par conséquent, la déprotonation des modèles Ct-4 était plus facile que celle des modèles Ft-4.

D'autre part, nous avons étudié dans la deuxième partie de ce mécanisme le transfert d'électrons entre les conformères Ct-4 et Ft-4 déprotonés. Les résultats ont montré que les valeurs d'ETE de tous les conformateurs étudiés étaient plus élevées en solution qu'en phase gazeuse.

Tableau IV.8 : Les valeurs calculées de l'Affinités des protons (PA) et l'enthalpie de transfert d'électrons (ETE) (kcal/mol) des conformères Ct-4 et Ft-4.

Composés		PA (vide)	PA (eau)	PA (méthanol)	ETE (vide)	ETE (eau)	ETE (méthanol)
Ct-4-1	**1-OH**	330,45	39,76	52,79	66,99	73,39	77,08
	Conformère 1-OH	330,45	33,13	46,00	66,99	79,00	82,81
	2-OH	333,94	44,04	57,18	70,43	69,81	73,47
	Conformère 2-OH	333,94	35,53	48,42	62,79	75,40	79,20
	4'-OH	330,45	35,43	48,29	73,36	80,93	84,81
Ct-4-2	**1-OH**	341,68	38,48	51,49	62,92	76,80	80,56
	Conformère 1-OH	328,83	31,70	44,56	66,99	79,00	82,81
	2-OH	332,31	35,04	48,02	62,79	73,73	77,46
	4'-OH	360,54	48,11	61,35	47,27	69,09	72,67
	Conformère 4'-OH	328,83	34,00	46,85	73,37	80,93	84,81
Ct-4-3	**1-OH**	338,49	46,13	59,27	62,92	69,68	73,32
	Conformère 1-OH	325,63	30,59	43,42	66,99	79,00	82,81
	2-OH	329,12	41,50	54,59	70,43	69,81	73,47
	Conformère 2-OH	329,12	32,99	45,84	62,79	75,40	79,20
	4'-OH	337,40	36,82	49,78	67,27	79,70	83,50
	Conformère 4'-OH	325,63	32,89	45,71	73,36	80,93	84,81
Ct-4-4	**1-OH**	326,54	30,23	43,07	66,99	79,00	82,81
	2-OH	330,02	41,10	54,20	74,27	71,20	74,92
	Conformère 2-OH	330,02	32,63	45,49	62,79	75,40	79,20
	4'-OH	326,54	46,47	45,36	73,36	69,17	72,89
	Conformère 4'-OH	326,54	32,53	45,36	73,36	80,93	84,81
Ft-4-1	**2-OH**	348,91	43,63	56,76	54,49	69,75	73,45
	4'-OH	348,50	48,09	61,29	56,21	69,12	72,67
Ft-4-2	**2-OH**	348,51	43,67	56,79	53,60	69,74	73,42
	4'-OH	348,14	48,14	61,31	56,21	69,07	72,67
Ft-4-3	**2-OH**	339,20	37,30	50,29	61,23	75,16	78,92
	4'-OH	345,23	43,72	56,89	57,98	69,16	72,84

Il est également intéressant de mentionner qu'une molécule chargée est plus sensible à l'effet des substituants que son homologue radicalaire. Les groupes donneurs d'électrons diminuent

les valeurs d'ETE. Les valeurs d'ETE les plus faibles ont été observées en position 2-OH dans les conformateurs Ct-4 à l'exception de Ct-4-2 ; et en position 4′-OH dans les modèles Ft-4 dans le méthanol. Le conformère Ct-4-2 dans la position 4′-OH montre une contribution dans le processus de transfert d'électrons avec une valeur d'ETE la plus basse (47,27 kcal/mol).

IV.1.4.3. Les analogues sulfurés Ft et Ct

Nous estimons, par cette étude, que les groupes mercapto liés à l'anneau aromatique du Ct et du Ft améliorent l'activité antioxydante. Dans une étude complémentaire, nous avons effectué une analyse détaillée de l'activité antioxydante des analogues sulfurés du Ct et du Ft en expliquant les changements apportés aux paramètres étudiés sur l'activité antioxydante.

Nous avons expliqué les effets de ces modifications sur les paramètres étudiés de l'activité antioxydante, la différence de BDE entre O-H et S-H dans le phénol, le stilbène et la coumarine et leurs analogues sulfurés sensibilisent ces derniers à un mécanisme HAT par rapport aux mécanismes précédents [5]. Afin d'optimiser l'activité antioxydante de Ct et Ft, nous avons remplacé l'atome d'oxygène en position 2-OH par un atome de soufre en tant que pharmacophore. Dans cette partie, les dix conformères sulfurés du Ct et du Ft (sélectionnés dans la première partie) ont été étudiés pour la première fois. Par ailleurs, les conformères sulfurés des modèles Ct-4 et Ft-4 ont été également étudiés.

Selon le tableau IV.9, les résultats indiquent que les valeurs de BDE des conformères sulfurés Ct sont inférieures à celles obtenues pour leurs analogues hydroxylés (de 3,21 à 4,17 kcal/mol). La plus faible valeur de BDE a été trouvée dans Ct-5 avec une valeur de 67,02 kcal/mol. La présence du groupe mercapto maintient la contribution de tous les conformères Ct sélectionnés dans le processus de piégeage. Cependant, la BDE des conformères Ft sulfurés est supérieure à celle des analogues hydroxylés, de 5,68 à 6,33 kcal/mol. On remarque que le modèle sulfuré Ft-4 présente une valeur de BDE inférieure par rapport aux analogues hydroxylés avec une valeur de 75,01 kcal/mol. Contrairement à Ct, la contribution des modèles Ft intervient uniquement avec le modèle sulfuré Ft-4. A première vue, les valeurs élevées de BDE s'expliquent par la présence du groupe OCH_3 dans les conformères Ft. Nous avons alors dopé l'atome d'oxygène du groupe méthoxy avec un atome de soufre pour obtenir un groupe S-CH3 afin d'expliquer ce résultat.

Comme le montrent les figures IV.7 et IV.8 et le tableau IV.9, les valeurs de BDE sont légèrement réduites dans le modèle Ft-4 sulfuré (2,27 kcal/mol), mais elles ont considérablement

diminué dans tous les conformères Ft sulfurés, passant de 12,58 à 13,62 kcal/mol dans les autres conformères. Donc tous les conformères ont contribué à l'activité antioxydante avec la substitution du groupe S-CH3, la valeur de BDE la plus faible (71,94 kcal/mol) a été observée dans le modèle Ft-5. Ce résultat est en accord avec les conformères sulfurés Ct.

Pour confirmer ce résultat, l'atome d'oxygène a été remplacé par un atome de soufre en position 4′-OH, la valeur calculée de la BDE n'a pas varié considérablement par rapport aux position 2-SH (de 0,03 à 0,56 kcal/mol). Basé sur les paramètres calculés, on peut conclure que tous les Ct et Ft sulfurés étudiés ont une activité antioxydante supérieure à celle de leurs analogues hydroxylés.

Tableau IV.9 : Valeurs calculées de l'enthalpie de dissociation des liaisons (kcal/mol) à 298,15 K en phase gazeuse des conformères Ct et Ft sulfurés.

	Ct-1		**Ct-2**		**Ct-3**		**Ct-4**		**Ct-5**	
	BDE[a]	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**
2-SH	71,69	67,33	71,88	67,46	73,18	68,66	74,18	69,58	71,37	67,02
	Ft-1		**Ft-2**		**Ft-3**		**Ft-4**		**Ft-5**	
	BDE[a]	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**	**BDE[a]**	**BDE[b]**
2-SH	90,05	85,56	89,90	85,39	90,09	85,58	79,49	75,01	90,07	85,56
2-SH ($S-CH_3$)	77,24	72,71	77,36	72,81	77,23	72,68	77,30	72,74	76,50	71,94
2-SH ($S-CH_3$) (4'S-H)	77,32	72,79	77,44	72,88	76,55	72,12	77,28	72,71	77,24	72,71

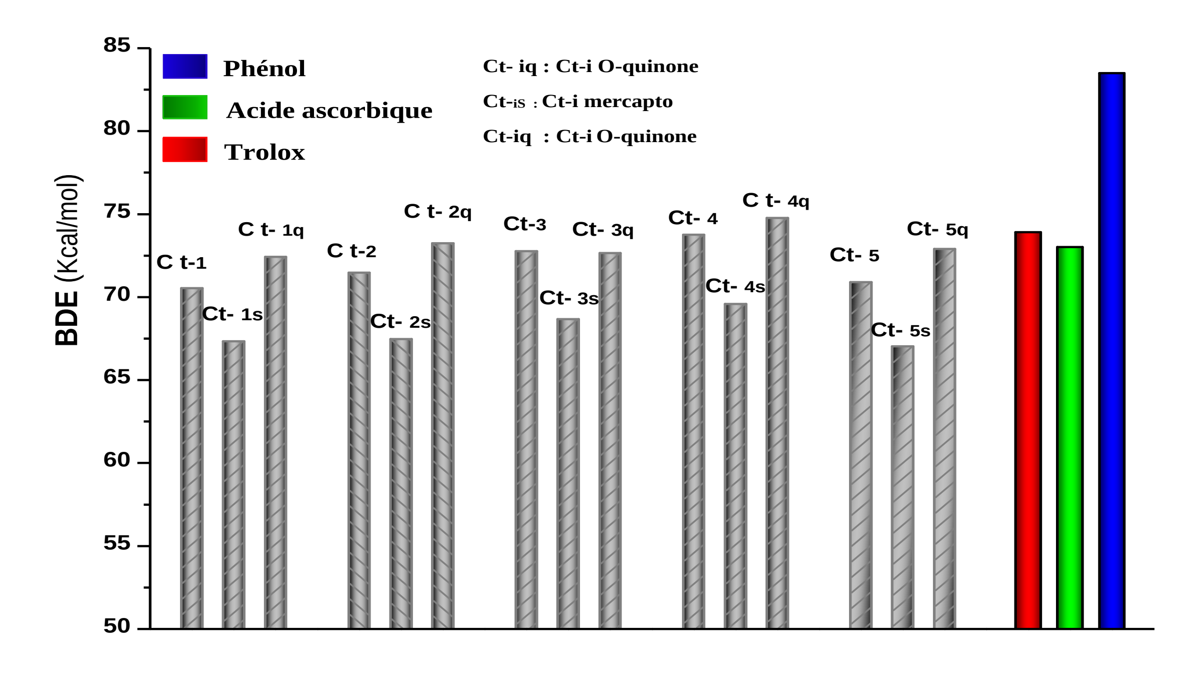


Figure IV.7 : Les valeurs de l'enthalpie de dissociation des liaisons (kcal/mol) des conformères de Ct et leurs analogues sulfurés calculées en phase gazeuse.

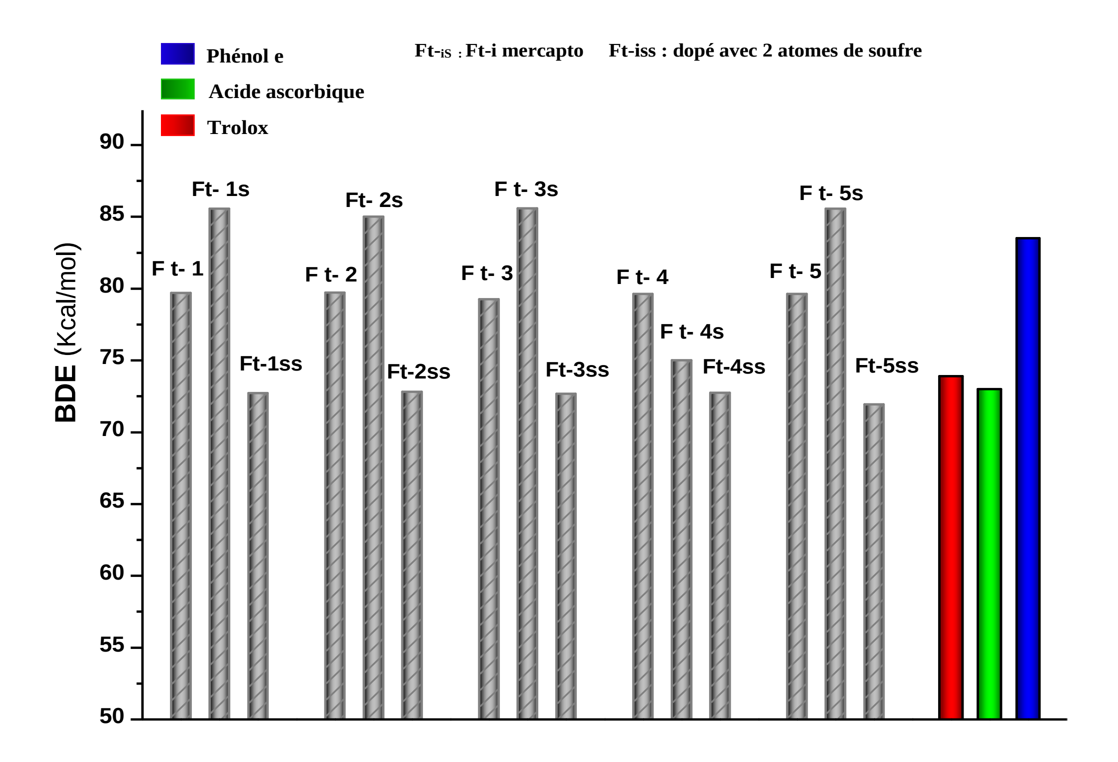


Figure IV.8 : Les valeurs de l'enthalpie de dissociation des liaisons (kcal/mol) des conformères de Ft et leurs analogues sulfurés calculées en phase gazeuse.

IV.1.4.3.1 Conformères des analogues sulfurés Ft-4 et Ct-4

Une autre étude a également été réalisée sur les modèles sulfurés Ct-4 et Ft-4 pour déterminer la contribution des conformères sulfurés possibles à l'activité antioxydante. Comme le montre le tableau IV.10, les valeurs de BDE de tous les conformères Ct-4 sulfurés en position 2-SH sont inférieures à celles de leurs analogues hydroxylés, avec une différence maximale de 4,11 kcal/mol pour le modèle Ct-4-1 en phase gazeuse. En outre, les écarts maximaux des valeurs de BDE dans l'eau et le méthanol ont été observés dans les mêmes conformères avec une valeur de 5,57 et 5,48 kcal/mol, respectivement.

Pour le C-4-1 et dans tous les milieux étudiés, la plus basse valeur de BDE a été trouvée avec une valeur de 68,66 kcal/mol dans le vide. Cependant, on peut remarquer que les valeurs de BDE sont assez proches, indiquant une contribution identique de tous les modèles étudiés.

Tableau IV.10 : Valeurs calculées de l'enthalpie de dissociation des liaisons (kcal/mol) à 298,15 K dans les phases gazeuse et solvant pour les analogues sulfurés des conformères Ct.

Composés		BDE[a] (vide)	BDE[b] (vide)	BDE[a] (eau)	BDE[b] (eau)	BDE[a] (méthanol)	BDE[b] (méthanol)
Ct-4-1	**Conformère 2-OH**	79,39	72,77	81,42	74,85	81,37	74,81
	Conformère 2-SH	73,18	68,66	75,85	71,30	75,89	71,33
Ct-4-2	**Conformère 2-OH**	77,77	71,28	79,26	72,69	79,24	72,67
	Conformère 2-SH	73,74	69,23	74,72	70,20	74,70	70,18
Ct-4-3	**Conformère 2-OH**	74,58	68,11	78,88	72,35	78,79	72,26
	Conformère 2-SH	72,15	67,59	75,89	71,23	75,81	71,15
Ct-4-4	**Conformère 2-OH**	75,48	68.95	78,52	71,98	78,44	71,91
	Conformère 2-SH	73,74	69,23	74,72	70,20	74,70	70,18

En revanche, la BDE des conformères Ft-4 sulfurés est supérieure aux valeurs de leurs analogues hydroxylés (tableau IV.11), ce résultat est différent des modèles Ct-4. La substitution de l'atome d'oxygène par l’atome de soufre en position OCH3 a diminué les valeurs de BDE de tous les conformères de Ft-4. Cela démontre que le groupe S-CH3 dans les modèles Ft joue un rôle important dans le mécanisme de piégeage. En outre, aucun changement important n'est intervenu dans les valeurs de BDE avec la présence d'un groupe S-H dans la position 4′-OH.

Tableau IV.11 : Valeurs calculées de l'enthalpie de dissociation des liaisons (kcal/mol) à 298,15 K en phase gazeuse pour les analogues sulfurés des conformères Ft.

Composés		BDE[a] (vide)	BDE[b] (vide)
Ft-4-1	2-OH	86,07	79,25
	2-SH	90,09	85,58
	2S-S-CH_3	77,23	72,68
	(4'S-H) 3S	76,55	72,12
Ft-4-2	2-OH	84,78	78,04
	2-SH	90,02	85,52
	2S-S-CH_3	77,11	82,50
	(4'S-H) 3S	77,21	72,69
Ft-4-3	2-OH	83,09	76,29
	2-SH	80,30	75,81
	2S	81,25	76,76

IV.2. Etude expérimentale : Elaboration, Caractérisation et Application des Nanoparticules de Cuivre (CuNPs)

IV.2.1. Elaboration

Comme il a été précédemment détaillé dans le chapitre III, les nanoparticules de cuivre ont été élaborées avec une réduction chimique d'ions de cuivre $CuSO_4$ ($5*10^{-4}$ M), en utilisant une solution de N_2H_4 comme agent réducteur, et une solution d'extrait de thé comme stabilisant et réducteur sous irradiation par micro-ondes. La couleur de la solution obtenue était rouge brique avec un pH=11. La formation des CuNPs a été confirmée par analyse par spectroscopie UV-Visible.

Nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible pour confirmer la bioréduction et le processus de formation des nanoparticules de cuivre dans la solution en fonction de leurs pics d'absorbance caractéristiques. Les nanoparticules de Cu présentent généralement une absorption entre 500 et 600 nm due à l'effet de résonance plasmonique de surface [15] et les nanoparticules de Cu_2O présentent une absorption entre 250 et 500 nm [16]. La longueur d'onde spécifique où se produit la résonance plasmonique de surface dépend de la nature et de la taille des nanoparticules, ainsi que du milieu environnemental. On peut observer trois principaux groupes d'absorbance :

- Des pics intenses centrés autour de 275 nm.
- Des pics larges et faibles à 400 nm.
- Des pics intenses autour de 550-600 nm.

Pour les matériaux nanométriques tels que les nanoparticules, les propriétés électroniques et optiques peuvent être affectées significativement par leur taille et leur forme. Les nanoparticules plus petites tendent à avoir des pics d'absorption plus énergétiques (longueur d'onde plus courte), qui sont observés dans les bandes 275-282 nm. L'absorption UV-Visible des nanoparticules d'oxyde cuivreux (Cu_2O) varie selon certains facteurs tels que la taille, la forme et les propriétés superficielles. Les variations du spectre d'absorption des nanoparticules de Cu_2O à différentes longueurs d'onde, incluant 250-255 nm [17], 275-282 nm [18], 390 nm [19], et 438 nm [20], sont attribuées à leur taille et à leur forme.

Nous avons optimisé les paramètres de synthèse des nanoparticules de cuivre en ciblant principalement le pic caractéristique situé entre 550-600 nm, qui correspond aux SPR des CuNPs non-oxydées, et la bande d'absorption à 275 nm qui a été attribuée aux SPR des nanoparticules de Cu_2O, et ses caractéristiques ont été discutées et expliquées en détail. Les caractéristiques d'absorption à 275 nm et 450 nm ont fourni des informations intéressantes sur la structure électronique et les propriétés optiques des nanoparticules.

Pour l'élaboration des CuNPs, nous avons choisi une méthode propre, non toxique et écologique, les nanoparticules de cuivre synthétisées ont présenté alors une excellente activité catalytique. La formation des CuNPs avec l'hydrazine anhydre en présence d'une solution d'extrait de thé a eu lieu selon les étapes suivantes :

(i) Complexation avec des sels métalliques de cuivre (Cu^{+2}),

(ii) Encapsulation avec des agents stabilisants oxydés,

(iii) Réduction du cuivre.

IV.2.2. Optimisation

IV.2.2.1. Effet de l'extrait de thé

L'influence de la concentration des molécules de recouvrement est déterminante pour contrôler la taille des nanoparticules de cuivre. Nous avons étudié par spectroscopie UV-Visible l'influence de différentes concentrations de l'extrait de thé sur la synthèse des CuNPs, les résultats sont illustrés dans la figure IV.9. Une fois les particules de cuivre sont formées, elles tendent à

s'agréger pour réduire leur énergie superficielle. Cette agrégation, qui peut être le résultat des forces attractives de Van der Waals entre les molécules, doit être inhibée ou réduite de façon à obtenir des particules à l'échelle nanométrique par l'utilisation des agents stabilisants. A un faible pourcentage d'extrait de thé (dilution 4, 5 et 6 fois), nous observons une faible bande d'absorption à une longueur d'onde de ~570 nm qui correspond aux CuNPs non-oxydées, avec un déplacement vers le rouge (jusqu'à 587 nm) associé d'une diminution progressive de l'intensité d'absorbance. Pour les mêmes dilutions, on observe que l'absorption spectrale à 273 nm correspondant au Cu_2O est très faible.

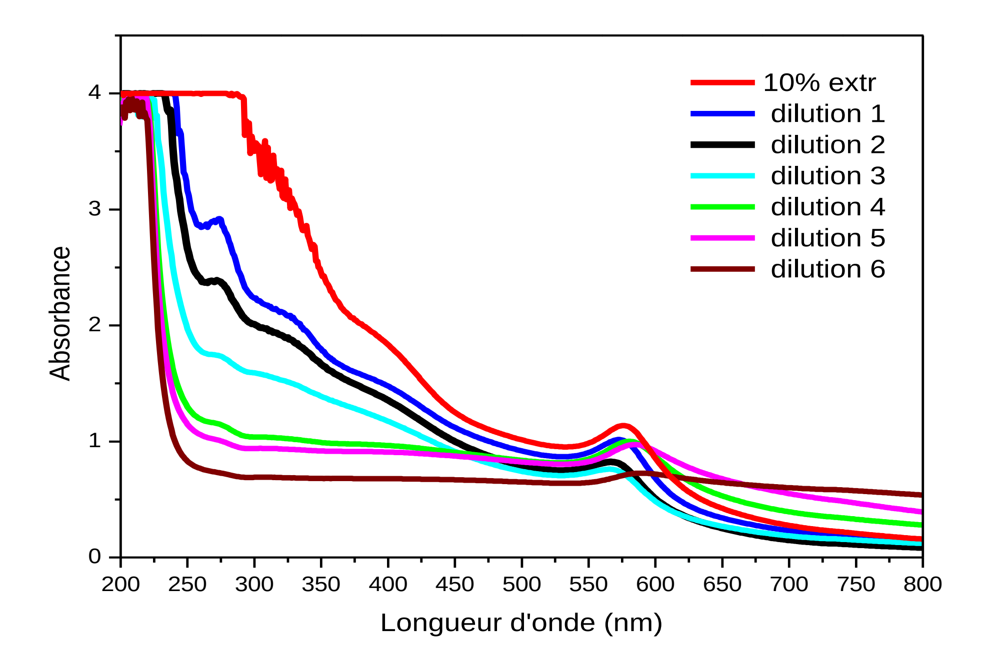


Figure IV.9 : Spectres UV-visible des CuNPs pris à différentes concentrations d'extrait de thé.

Quand le pourcentage de la solution de thé augmente jusqu'à 10 %, on observe une augmentation de l'intensité du pic à ~273 nm, ce qui signifie que la production des nanoparticules de Cu_2O augmente. De plus, l'intensité du pic SPR à ~570 nm augmente légèrement associée d'un déplacement vers le bleu. A faible concentration d'extrait, ce dernier n'est pas suffisant pour stabiliser et empêcher l'agglomération des CuNPs formées, par contre, il est apparu que la présence en excès des agents de stabilisation (extrait pure, dilution 01) provenant de l'extrait a causé une certaine agrégation des CuNPs colloïdales traduite par un déplacement de la bande d'absorbance vers des longueurs d'ondes supérieures. Ce phénomène est dû au fait que les interactions entre les CuNPs entourées par des protéines et des sucres réducteurs augmentent [21], ce qui produit alors

une réduction secondaire à la surface des particules formées, et par suite une augmentation de la taille de ces dernières. Par conséquent, le pourcentage optimal de la solution de l'extrait de thé est de 2,5% pour la synthèse des CuNPs.

IV.2.2.2. Effet de l'hydrazine

Nous avons étudié l'effet de la concentration d'hydrazine sur la production de CuNPs à différentes concentrations : 0%, 1%, 2%, 5% et 10%. Les spectres UV-vis sont présentés dans la figure IV.10. La concentration d'hydrazine utilisée dans la réaction influence sur la taille des nanoparticules de cuivre, une concentration plus élevée d'hydrazine peut favoriser la formation de nanoparticules plus petites (10%), tandis qu'une concentration plus faible peut conduire à des particules plus grandes (5% et 2%).

Avec l'augmentation de la concentration de 2% à 5%, on a observé un déplacement de la bande d'absorbance à 570 nm vers le bleu, à une concentration très élevée d'hydrazine (10%), l'intensité de ce dernier a légèrement diminué avec un déplacement vers une longueur d'onde inférieur, le déplacement vers le bleu est traduit par la diminution de taille des CuNPs. En absence d'hydrazine, la quantité de nanoparticules de Cu_2O a atteint son maximum, coïncidant avec l'absence de nanoparticules de Cu, la même tendance a été observée avec l'ajout de 1% d'hydrazine. La présence d'hydrazine provoque une diminution de la quantité de nanoparticules de Cu_2O, et une augmentation de la quantité de nanoparticules de Cu, indiquant la réduction de Cu_2O en nanoparticules de Cu.

Lorsque la concentration d'hydrazine augmente, la vitesse de la réaction augmente aussi et par conséquent la majorité des ions de cuivre sont transformés en noyaux, ce qui arrête le processus de réduction secondaire à la surface des noyaux formés. La diminution de l'intensité de la SPR à 10% d'hydrazine est due à la présence d'un excès de l'agent réducteur par rapport aux ions de cuivre, ainsi, il existe un nombre moindre d'ions de cuivre nécessaires pour former des noyaux, ce qui explique la diminution de l'intensité observée.

En raison des propriétés toxiques et potentiellement dangereuses d'hydrazine, l'objectif de notre partie d'étude était l'utilisation d'une quantité minimale et en même temps suffisante de N_2H_4 pour synthétiser les nanoparticules de cuivre en faisant l'alternance avec un agent réducteur secondaire, qui est l'extrait de thé, pour cette raison nous avons choisi une concentration de 5% d'hydrazine comme une condition optimale dans la synthèse verte des CuNPs.

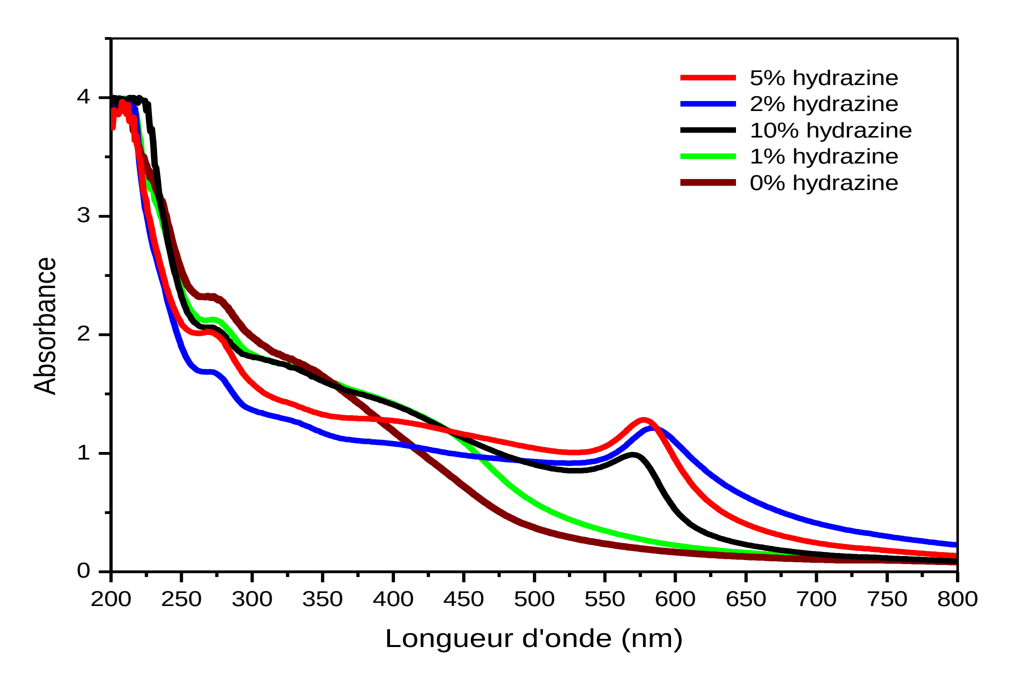


Figure IV.10 : Spectres UV-visible des CuNPs pris à différentes concentrations d'hydrazine.

IV.2.2.3. Effet du pH

L'effet du pH a été étudié dans trois milieux différents, acides (pH=2 à pH=5), neutre (pH=7) et basiques (pH=9 et pH=11). Selon la figure IV.11, dans l'état acide et neutre, nous n'avons pu observer aucune bande d'absorbance à ~500-600nm ; bande caractéristique des nanoparticules de Cu, et la couleur de la solution n'a pas changé, par contre, la concentration de Cu_2O a régulièrement augmenté. D'autre part, dans le milieu basique, à pH=9 et pH=11, on a observé l'apparition de la bande d'absorption à ~570 nm avec un déplacement vers les courtes longueurs d'onde à pH=11 à cause de la diminution de la taille des nanoparticules obtenues.

Ces résultats montrent bien que la synthèse chimique par réduction chimique des nanoparticules de cuivre est impossible dans un milieu acide, et qu'elles ne sont formées qu'à partir de pH = 9. Ceci est dû à l'oxydation des ions de cuivre (Cu^{2+}) dans ce milieu qui conduit à la formation de l'oxyde de cuivre (Cu_2O), ceci est confirmé par l'apparition du pic à 278 nm attribué à la formation de Cu_2O. En milieu basique, pH=11, et en plus de la formation des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Cu_2O), la méthode de synthèse permet par réduction des ions cuivre (Cu^{2+}) la formation des nanoparticules de cuivre (Cu) validée par la présence du pic à 578 nm [29]. Ceci est dû au fait que les ions hydroxyles provoquent la réduction des ions métalliques en augmentant le potentiel d'oxydoréduction et la cinétique globale de la réaction.

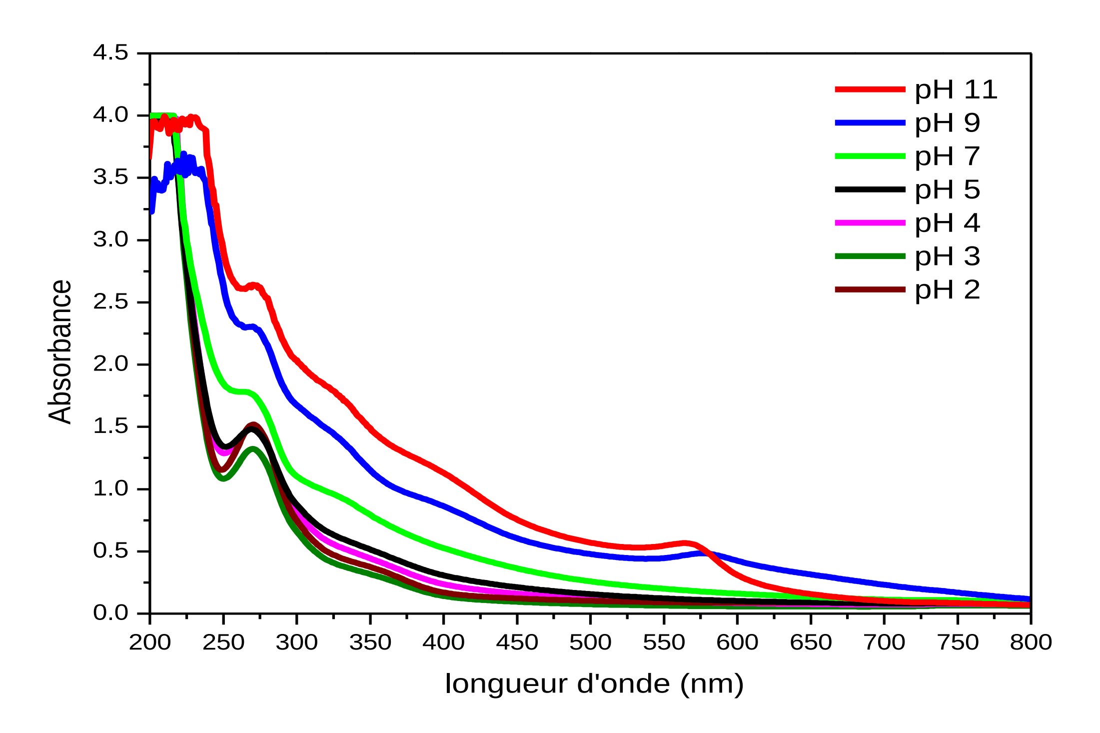


Figure IV.11 : Spectres UV-visible du CuNPs pris à différents pH.

Les capacités de recouvrement et de stabilisation de l'extrait de thé dépendent de la charge des biomolécules, qui peut être affectée par le pH. Dans des conditions acides, ces biomolécules sont susceptibles d'être inactivées, de sorte que la synthèse des Cu ne peut pas se produire à pH inférieur à 9. Par conséquent, la valeur de pH optimale pour cette étude a été choisie comme étant 11.

IV.2.2.4. Effet du temps d'irradiation

Le temps est un facteur important dans la préparation des nanoparticules de cuivre assistée par micro-ondes, et peut avoir divers effets sur leur taille, leur forme, leur stabilité, la distribution de taille des CuNPs et le rendement de la réaction. Nous avons contrôlé le temps de réaction lors de la synthèse des nanoparticules de cuivre par spectroscopie UV-Visible, les résultats sont présentés dans la figure IV.12. Après la première minute, nous n'avons aperçu aucune bande d'absorption à 578 nm, cela indique que les nanoparticules de cuivre ne sont pas encore formées. À un temps de réaction plus long, et à partir de la deuxième minute de l'irradiation à micro-ondes, la couleur de la solution a viré vers le rouge et on a observé l'apparition des pics à 578 nm et 270 nm indiquant la formation des CuNPs. Dans cette phase, l'absorbance maximale des CuNPs s'est produite à 582 nm. L'intensité de l'absorbance des CuNPs a augmenté avec le temps de réaction et a atteint son maximum après 4 minutes d'irradiation par micro-ondes.

Contrairement au Cu, la formation de Cu_2O était rapide et s'est produite dès la première minute de la réaction. Cette dernière a augmenté graduellement avec le temps et elle a atteint son maximum au cours des deuxième et troisième minutes de la réaction. Cependant, après cette augmentation initiale, la quantité de Cu_2O a commencé à diminuer au cours de la quatrième minute.

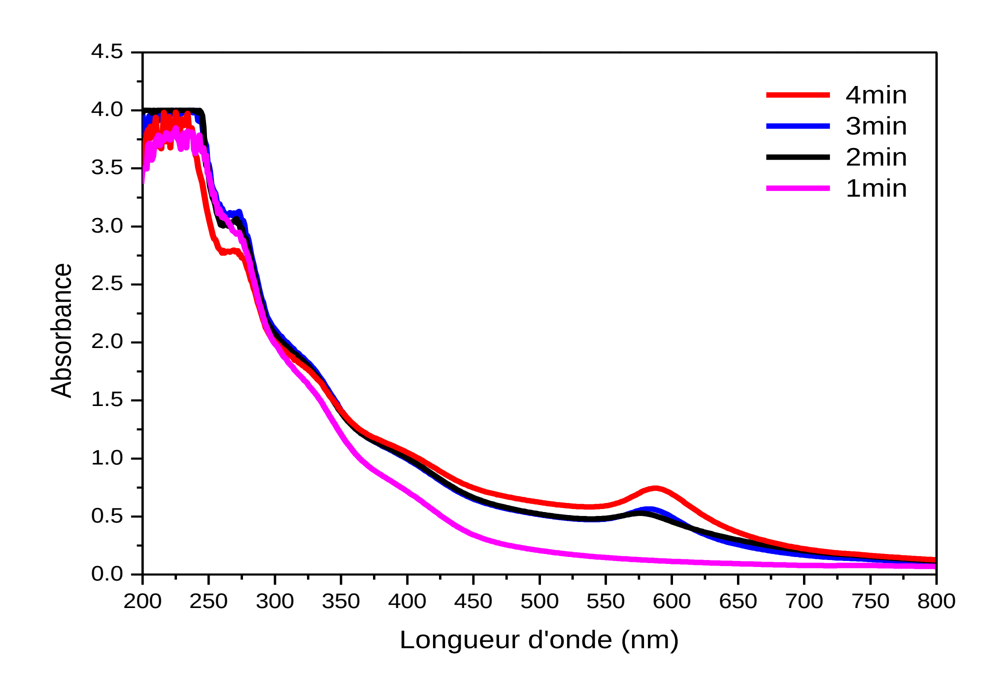


Figure IV.12 : Spectres UV-visible du CuNPs pris à différents temps d'irradiation.

Le temps de réaction de synthèse des CuNPs par micro-ondes influence sur la taille des nanoparticules obtenues, un temps de réaction plus long tend à favoriser la croissance des nanoparticules, ce qui peut conduire à des particules plus grandes. Cependant, un temps de réaction excessivement long peut également entraîner une distribution de taille plus large. De plus, une exposition inadéquate aux micro-ondes peut conduire à une réduction partielle des Cu^{+2}, tandis qu'une exposition excessive peut entraîner une sur-réduction [22]. Donc pour obtenir des nanoparticules de cuivre de taille à l'échelle nanométrique, stables, et dispersées, on a choisi un temps d'irradiation de 3 minutes comme une condition optimale.

IV.2.3. Mécanisme de la formation des nanoparticules Cu/Cu_2O

Différents paramètres, notamment la nature et la concentration des substances phytochimiques dans l'extrait, la concentration des sels métalliques, le pH et la température du

milieu réactionnel, jouent un rôle essentiel pour contrôler la vitesse de formation, le rendement, et la stabilité des nanoparticules [23].

Généralement, la formation des nanoparticules métalliques par les extraits de plantes se fait en trois étapes différentes. Premièrement, la phase d'activation, dans laquelle les ions métalliques ou les sels sont réduits et aussi la nucléation des ions métalliques réduits, ensuite, la phase de progression, au cours de laquelle les petites particules se lient spontanément aux grandes selon le phénomène de maturation d'Ostwald, et finalement, la phase de terminaison qui définit la structure finale des nanoparticules [24].

- **Dissolution du sulfate de cuivre ($CuSO_4$) :**

Le sulfate de cuivre ($CuSO_4$) est dissous dans de l'eau distillée, formant une solution bleue contenant des ions Cu^{2+}.

- **Précipitation de l'hydroxyde de cuivre ($Cu(OH)_2$) :**

On ajoute de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à la solution de $CuSO_4$, les ions Cu^{2+} réagissent avec les ions OH^- du NaOH pour former un précipité d'hydroxyde de cuivre ($Cu(OH)_2$).

- **Addition d'extrait de thé et de l'hydrazine** :

Le mécanisme de formation des nanoparticules de cuivre par réduction chimique de $CuSO_4.5H_2O$ avec un extrait de thé et de l'hydrazine peut être décrit comme suit :

La réduction des ions cuivre par l'hydrazine et l'extrait de thé implique une synergie entre ces deux agents réducteurs. L'hydrazine est un agent réducteur qui réduit les ions cuivre par le don d'électrons selon la réaction suivante :

$$Cu^{2+} + N_2H_4 \longrightarrow Cu^{+} + N_2H_5^{+} \quad [IV.1]$$

Les molécules d'hydrazine (N_2H_4) sont oxydées pour former des ions hydrazinium ($N_2H_5^+$), et ces ions réagissent avec d'autres ions de cuivre pour continuer le processus de réduction. Cette réaction est induite par la force thermodynamique du potentiel de réduction de l'hydrazine (+0,79V), qui est plus positif que celui des ions de cuivre (+0,34V).

En plus de l'hydrazine, l'extrait de thé contient des polyphénols qui peuvent également servir de réducteurs dans certaines conditions. Les polyphénols contiennent des groupes hydroxyles dans leur structure, qui peuvent donner des électrons et réduire les ions métalliques.

La réduction des ions cuivre par les polyphénols se fait par un mécanisme de transfert d'électrons similaire à celui de l'hydrazine :

$$Cu^{2+} + \text{Polyphénol} \longrightarrow Cu^{+} + \text{Polyphénol}\bullet \qquad [IV.2]$$

Le radical polyphénol réduit (Polyphénol•) par la suite réagira avec d'autres ions de cuivre pour compléter la réduction. Cependant, le pouvoir réducteur des polyphénols est généralement plus faible que celui de l'hydrazine, et ils sont moins efficaces pour réduire les ions de cuivre.

La synergie créée entre l'hydrazine et les polyphénols contenus dans l'extrait de thé peut favoriser la réduction des ions de cuivre. Les polyphénols de l'extrait de thé peuvent agir comme des agents réducteurs en présence d'hydrazine en cédant des électrons aux ions cuivre qui ont déjà été réduits par l'hydrazine. Les ions cuivre réduits sont alors stabilisés par les polyphénols et empêchés de s'agréger, ce qui favorise la formation de petits noyaux ainsi que la formation de nanoparticules. Par conséquent, la combinaison de l'hydrazine et de l'extrait de thé peut conduire à la formation de nanoparticules de cuivre plus petites et plus uniformes qu'en utilisant l'hydrazine seule.

Généralement, pour la synthèse de nanoparticules de cuivre, la combinaison de l'hydrazine et de l'extrait de thé entraîne un effet synergique des deux agents réducteurs. L'hydrazine exerce un pouvoir réducteur initial pour créer des ions de cuivre réduits, tandis que les polyphénols de l'extrait de thé agissent comme des agents réducteurs secondaires pour accélérer la réduction et la formation des nanoparticules. La contribution de chaque agent réducteur dépend de la concentration et du type d'agents réducteurs utilisés, ainsi que des conditions réactionnelles.

- **Irradiation par micro-ondes :**

Le mélange est exposé à une irradiation par micro-ondes pendant une courte durée (par exemple, 3 minutes).

- **Réduction de l'hydroxyde de cuivre ($Cu(OH)_2$) en Cu_2O :**

Pendant l'irradiation aux micro-ondes, la présence de l'extrait de thé et de l'hydrazine constitue un milieu réducteur. Ces agents facilitent la réduction de $Cu(OH)_2$, formant principalement des nanoparticules d'oxyde de cuivre(I) (Cu_2O).

- **Formation de nanoparticules de cuivre métallique (Cu) :**

Au cours de la réaction, quelques-unes des nanoparticules d'oxyde de cuivre(I) (Cu_2O) subissent une réduction secondaire et forment des nanoparticules de cuivre métallique (Cu).

- **Coloration rouge foncé :**

La présence de Cu/Cu_2O dans la solution donne une couleur rouge foncé au mélange. Dans ce mécanisme, le Cu_2O est le produit principal formé durant les premières phases de la réaction, et une partie de ce dernier subit une réduction additionnelle donnant des nanoparticules de Cu métallique. Ce mécanisme est en accord avec les résultats DXR indiquant la prédominance de Cu_2O (60%) dans le mélange Cu/Cu_2O.

IV.2.4. Caractérisations des CuNPs synthétisées par réduction chimique

IV.2.4.1. Diffraction des rayons X

Nous avons caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) la poudre de cuivre obtenue par la réduction des sulfates de cuivre $CuSO_4$. La figure IV.13 représente les résultats obtenus.

Le spectre DRX montre des pics de diffraction pour des valeurs d'angles 2Θ de 29,25°, 36,28°,42,19°, 61,28°, 73,43° et 77,41° qui correspondent respectivement aux plans cristallins (110), (111), (200), (220), (311) et (222). Ces pics peuvent être attribués à la structure cubique à faces centrées de l'oxyde de cuivre(I) : Cu_2O (JCPD card N° 78-2076) [25]. Les trois pics indiqués à des valeurs 2θ de 43,16°, 50,26° et 73,98° correspondent respectivement aux plans (111), (200) et (220) de la structure cristalline de Cu (JCPD card N° 04-0836) [26], Les pics de diffraction de la phase Cu_2O sont plus intenses que ceux de la structure Cu, ce qui indique que la formation de nanoparticules de Cu_2O est favorisée.

Les nanoparticules préparées contiennent les pics caractéristiques du cuivre Cu et de l'oxyde de cuivre(I) Cu_2O, Ce mélange n'est pas attribué au séchage à l'air des nanoparticules préparées, mais plutôt liées aux conditions opératoires. Selon certains travaux [27], le diagramme DRX des nanoparticules de cuivre préparées frais contient les mêmes pics que ceux du diagramme DRX du même échantillon de nanoparticules de cuivre après avoir été séché à l'air. De plus, les pics DRX caractéristiques de l'oxyde de cuivre(I) sont apparus seulement en changeant la température de la réaction [28]. Il est donc raisonnable de conclure que chaque agent réducteur a ses propres caractéristiques (pH et température) suivant lesquelles il peut réduire Cu^{+2} en atomes de Cu.

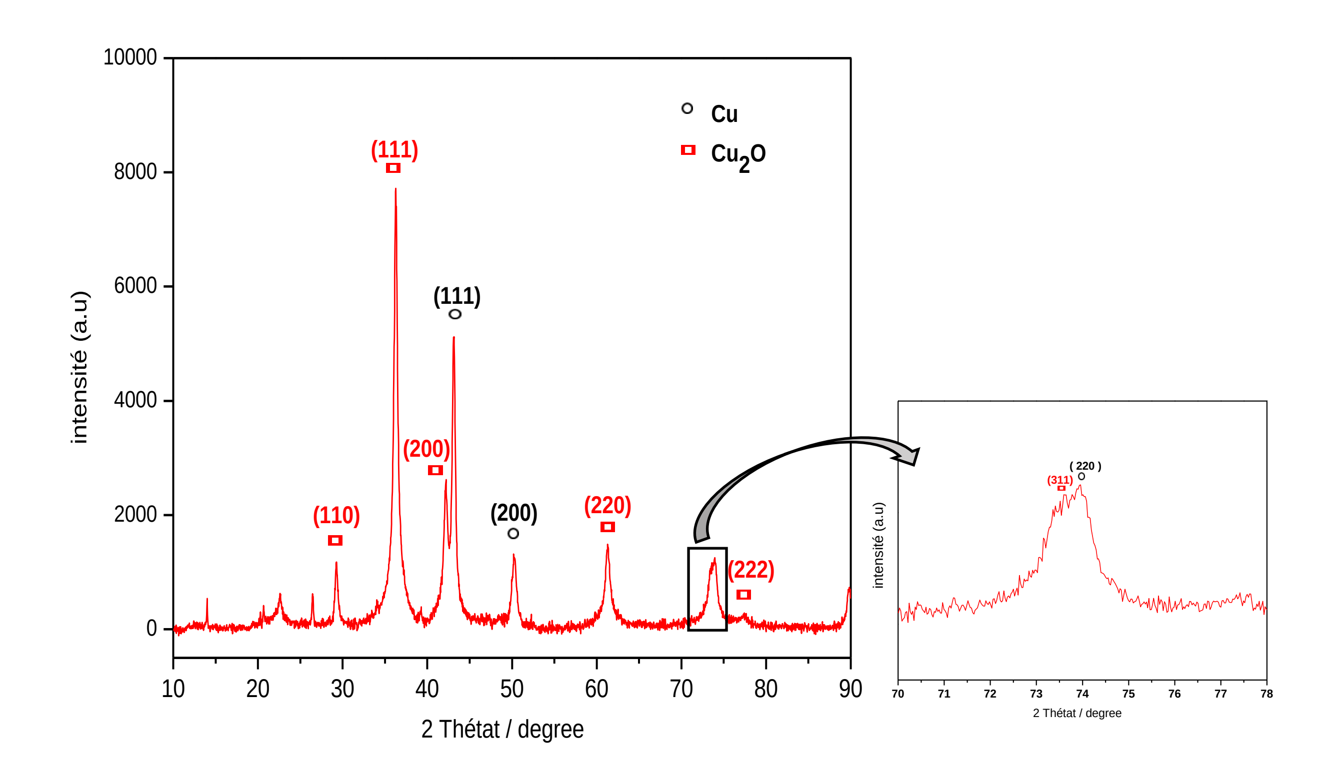


Figure IV.13 : Spectre DRX des nanoparticules de cuivre.

La taille moyenne des nanoparticules cristallines (D) a été calculée selon la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta.cos\theta} \qquad \{IV.1\}$$

Avec :

θ est l'angle de diffraction du pic de la plus haute intensité,

β est la largeur totale à mi-hauteur du pic le plus intense,

k est la constante de Scherrer égale à 0,94,

λ est la longueur d'onde des rayons X incidents (λ= 0,154nm).

La taille cristalline moyenne calculée des nanoparticules de Cu et Cu_2O est 29,734 nm et 32,02 nm respectivement.

En outre, nous avons déterminé la composition du Cu/Cu_2O dans les nanoparticules obtenues. La méthode du RIR (rapport d'intensité de référence) a été appliquée à l'aide de la formule suivante [29] :

$$Cu_2O\% = ICu_2O / (ICu_2O\ (111) + ICu\ (111))*100 \qquad \{IV.2\}$$

Avec :

ICu représente l'intensité du pic de Cu (111),

ICu_2O représente l'intensité du pic de Cu_2O (111).

Les résultats révèlent que le cuivre (Cu) constitue environ 39,9 % de la masse des nanoparticules préparées, et le Cu_2O représente 60,1%.

IV.2.4.2. Analyse UV-Visible

La formation des nanoparticules de cuivre est initialement confirmée par la spectroscopie d'absorption UV-Vis (Figure IV.14). Le spectre UV-Visible de la solution colloïdale de cuivre présente un pic à 270 nm attribué à la formation de nanoparticules d'oxyde de cuivre CuO/Cu_2O [30], étant donné que l'absorbance de l'oxyde de cuivre se produit à des longueurs d'onde inférieures [31], donc, selon les résultats de DRX, le pic à 270 nm est attribué aux nanoparticules de Cu_2O.

Les bandes d'absorbance des nanoparticules de cuivre Cu se situent dans la gamme de 500 à 600 nm [31,32], donc le pic situé à 578 nm indique la formation des nanoparticules de cuivre non oxydées à partir du sulfate de cuivre (II) pentahydraté [31,33].

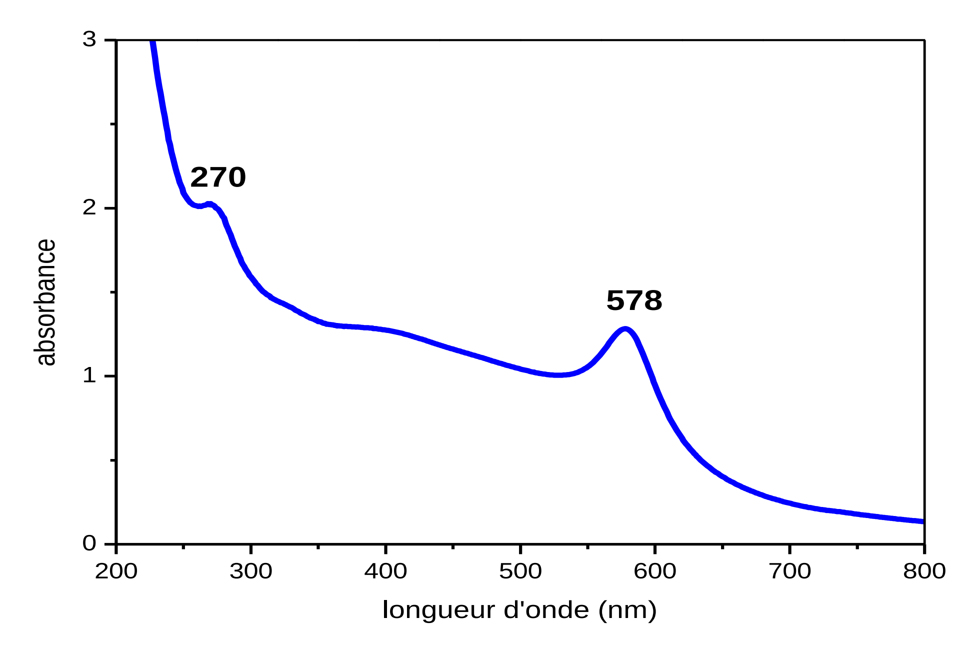


Figure IV.14 : Spectre d'absorption UV-Vis des nanoparticules de cuivre.

Les nanoparticules métalliques absorbent les ondes électromagnétiques visibles par oscillation collective des électrons de conduction à la surface. Cette résonance est un effet connu

sous le nom d'effet de résonance plasmonique de surface. Ce phénomène permet de détecter la présence de nanoparticules métalliques à l'aide d'un simple spectromètre UV-visible.

La résonance plasmonique dépend de la taille des nanoparticules obtenues, cependant, la largeur de bande de la résonance augmente avec la diminution de la taille des particules en raison de l'augmentation de la diffusion des électrons à la surface, donc on peut contrôler la taille des nanoparticules par le déplacement de la résonance et la variation de la largeur de sa bande.

IV.2.4.3. Analyse BET et BJH

Nous avons étudié la surface et la structure des pores des nanoparticules des CuNPs mésoporeuses à l'aide de l'analyse BET multipoint et BJH par la méthode d'adsorption-désorption de N_2.

L'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 est de type IV révélant les caractéristiques mésoporeuses du produit (FigureIV.15). Ce type de courbe d'hystérésis représente des nanoparticules sphériques ou agglomérées disposées uniformément dont le rayon des pores est compris entre 2,5 et 50 nm. Selon la classification de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA), un matériau est dit mésoporeux si la taille de ses pores est comprise entre 2 et 50 nm [34]. Selon les résultats de la méthode BET multipoint (Annexe B.1) et comme illustré dans le tableau IV.14**,** la surface spécifique des nanoparticules synthétisées est 23,209 m^2/g, le rayon moyen des pores est 7,23 nm, le volume totale des pores est 0,0839 cm^3/g et 0,97104 cm^3/g pour les pores qui ont un rayon atomique inférieure à 34,2 nm.

Le graphique de distribution de la taille des pores BJH (Figure IV.16) montre que la majorité des nanoparticules se situent dans la région mésoporeuse ($D_{max} < 50$nm) dont le rayon atomique est compris entre 2 nm et 25,6 nm et la distribution maximale du rayon des pores est localisée principalement entre R = 2,52 et 7,47 nm. Selon le graphique BJH, la surface spécifique des CuNPs synthétisées est 27,139 m^2/g, le volume total des pores est 0,0066 cm^3/g et le rayon moyen est 2,024 nm. (Annexe B.2) (tableau IV.14).

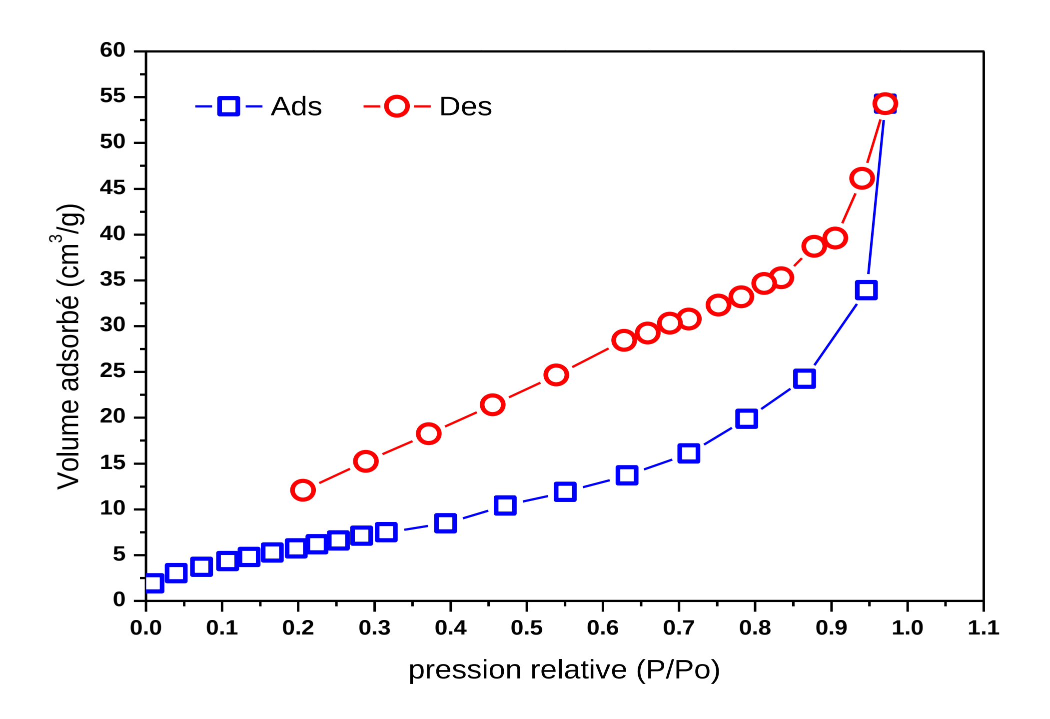


Figure IV.15 : Graphique de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote des CuNPs synthétisées.

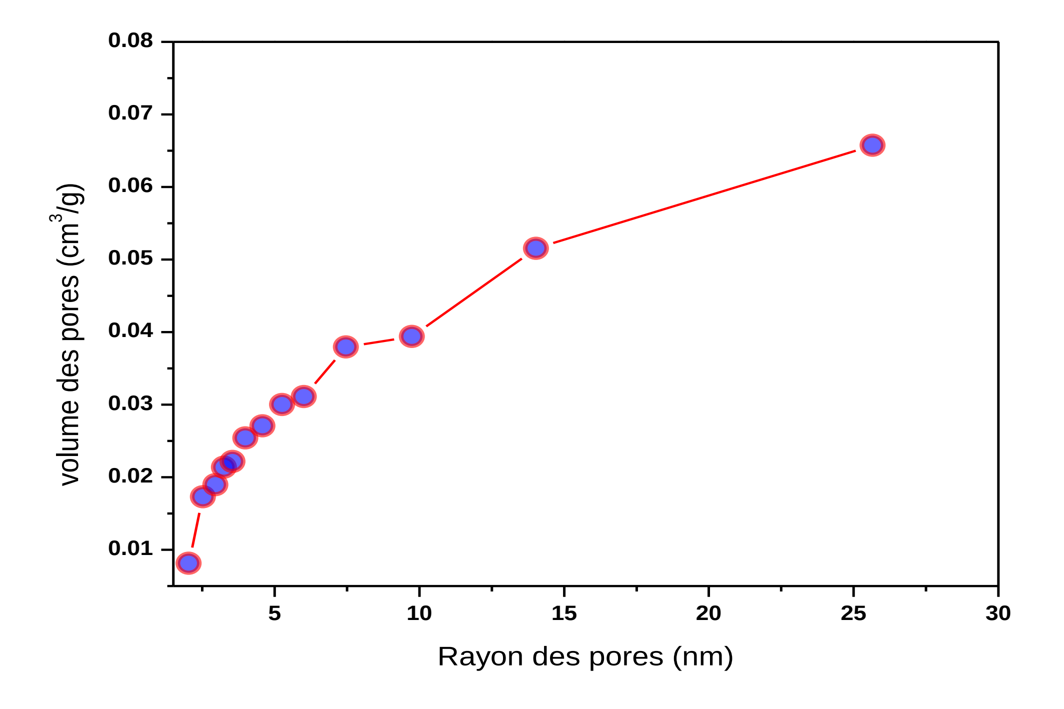


Figure IV.16 : Diagramme de distribution de la taille des pores BJH des CuNPs synthétisées.

Tableau IV.14 : Propriétés morphologiques des nanoparticules de CuNPs calculées à partir des graphiques BET et BJH.

Méthodes	*Surface spécifique (m^2/g)*	*Rayon moyen des pores (nm)*	*Volume totale des pores (cm^3/g)*	*Volume totale des pores a un rayon atomique inférieur à 34,2 nm (cm^3/g)*
BET	23,209	7,23	0,0839	0,97104
BJH	27,139	2,024	0,0066	/

On sait que le processus de catalyse hétérogène se produit à la surface du catalyseur. Par ailleurs, une augmentation de la surface des particules de catalyseur entraîne une augmentation de l'activité catalytique. Lors de la dégradation catalytique, il y a une interaction directe entre la surface des particules et les composés organiques. Ce qui explique que les caractéristiques morphologiques et superficielles du catalyseur, telles que la taille et la surface des particules, influent considérablement sur son activité catalytique.

IV.2.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La taille et la forme des produits ont été analysées par MEB. Les images à différentes échelles sont présentées dans la figure IV.17, confirmant la formation de nanoparticules de cuivre en utilisant l'hydrazine comme agent réducteur et l'extrait aqueux de thé comme agent réducteur et stabilisant. Les CuNPs synthétisées présentent une morphologie sphérique uniforme et constante, cette homogénéité morphologique peut être attribuée aux puissantes propriétés de piégeage pour les radicaux libres de l'extrait de thé, qui a créé un milieu idéal pour la réduction des sels de cuivre, en plus, l'adsorption des polyphénols de thé sur la surface des nanoparticules de cuivre joue un rôle essentiel dans la création de cette uniformité. Parallèlement, ces nanoparticules présentent une propension à l'agrégation qui est une propriété habituelle des nanoparticules métalliques synthétiques par des extraits de plantes [35], ce qui explique la présence des grosses particules.

On peut décrire la structure de catalyseur hétérogène Cu/Cu_2O comme suit : Le métal de la coquille se dépose sur la surface du métal du noyau par de fortes liaisons métalliques. Avec l'effet électronique de l'élément du noyau, le métal de la coquille adhère à celui du noyau, les NPs de Cu forment la coquille à cause de leur rayon atomique plus petit, tandis que les NPs de Cu_2O

sont au cœur de la structure vu leur plus grand diamètre atomique, constituant ainsi un catalyseur de structure 'cœur-coquille'.

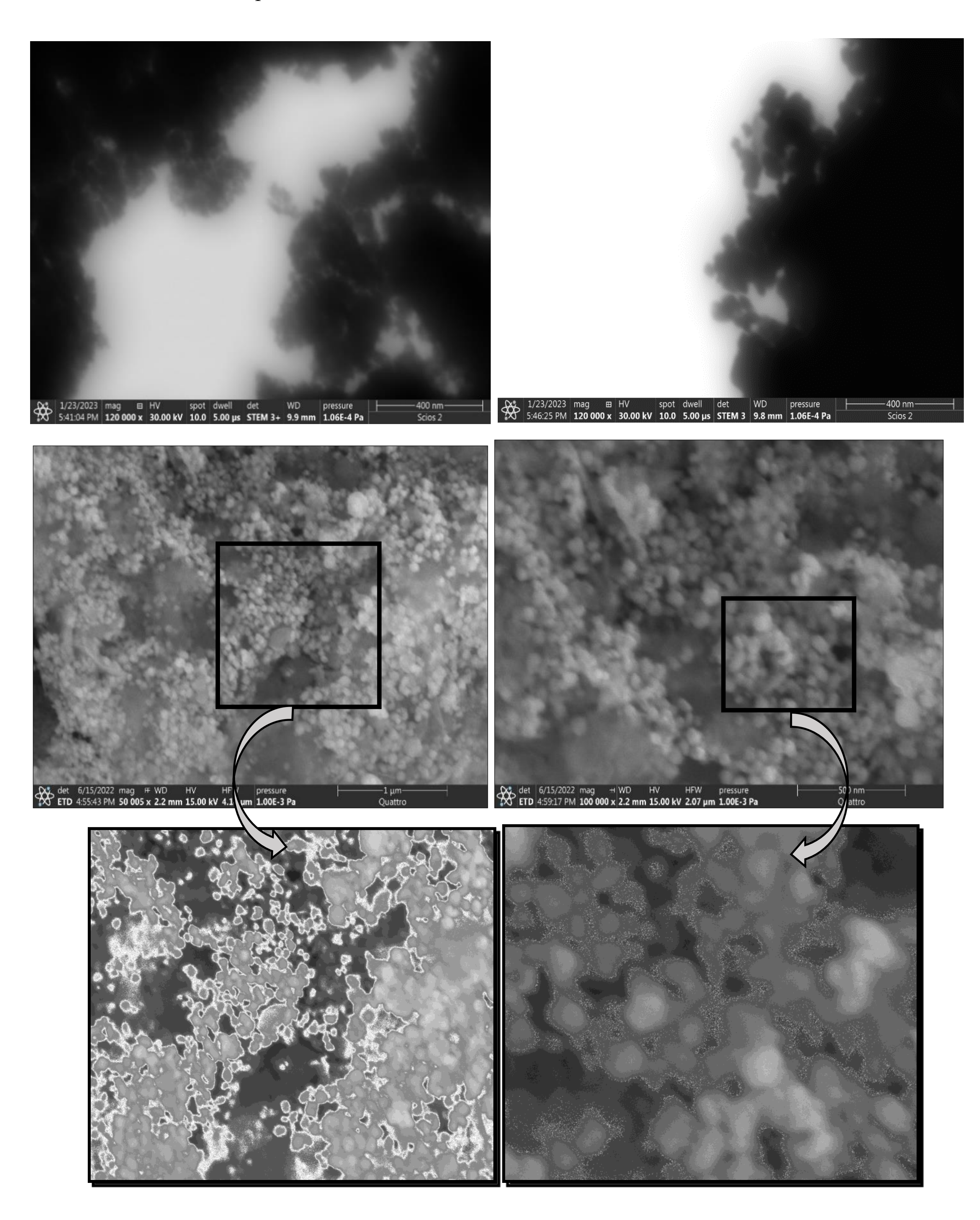


Figure IV.17 : Images MEB des nanoparticules de cuivre.

IV.2.4.5. Spectroscopie FT-IR

La caractérisation par FTIR a été utilisée pour identifier les biomolécules et leurs groupes fonctionnels disponibles dans la solution colloïdale de cuivre dans l'intervalle allant de 500 à 3000 cm^{-1}. Le spectre obtenu est représenté dans la figure IV.18.

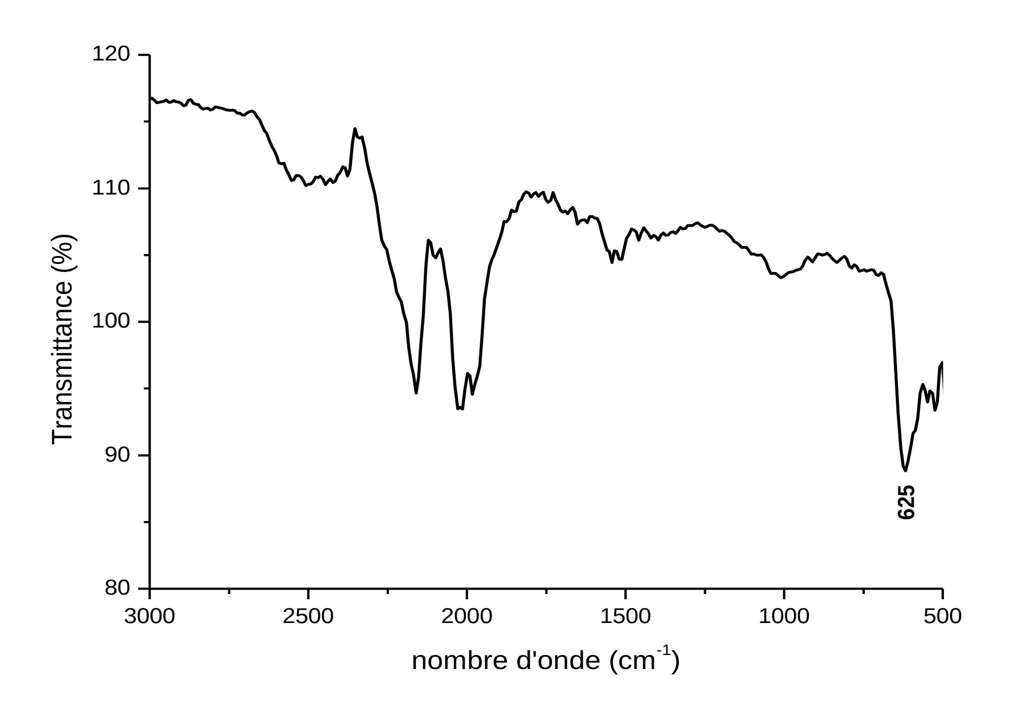


Figure IV.18 : Spectre FTIR des nanoparticules de cuivre.

Les bandes d'absorption à 1543 et 1512 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations d'étirement de C=N et N=N du cycle aromatique des impuretés d'extraits, la bande spectrale qui apparaît à 627 cm^{-1} est attribuée à des vibrations d'élongation de la liaison Cu_2-O [36], aucune bande n'a été observé à 3000 cm^{-1} qui signifie l'absence des interactions O-H des molécules d'eau.

Les deux pics de fortes intensités à 2013 cm^{-1} et 2160 cm^{-1} peuvent être liées à l'élongation de groupe isothiocyanate (N=C=S) et groupe azoture (N=N=N) des résidus d'acides aminés, des protéines ainsi que certains métabolites tels que des flavanones ou des terpénoïdes présents dans l'extrait de thé qui sont responsables de la bioréduction, de la stabilisation des nanoparticules de cuivre en créant une couche de revêtement à leur surface.

IV.2.5. Activité catalytique des nanoparticules de cuivre : test de dégradation des colorants

Dans cette partie, nous avons étudié l'activité catalytique des nanoparticules de cuivre en faisant la dégradation de 08 colorants : bleu de bromothymol, bleu de méthylène, brillant bleu G, vert de bromocrésol, méthyle orange, rouge congo, rouge de méthyle et rouge soudan III.

La dégradation des colorants se fait selon une réaction de réduction, l'agent réducteur ($NaBH_4$) libère un radical hydroxyle $HO^{\bullet}$ qui réduit la molécule du colorant, le rôle du catalyseur de cuivre est d'assurer une surface (pores) de diffusion d'électrons du donneur d'électrons ($NaBH_4$) vers l'accepteur d'électrons (colorant). De plus, la présence de biomolécules situées à la surface des nanoparticules synthétisées par la méthode verte attire les molécules de colorants organiques et renforce l'interaction entre les molécules de colorants et de $NaBH_4$. Les pores et les radicaux d'hydroxyle sont les espèces actives prédominantes dans le processus de réaction de dégradation catalytique [37].

L'activité catalytique du catalyseur Cu/Cu_2O dépend de ses propriétés structurelles et superficielles, notamment de sa composition cristalline, de sa superficie, de sa porosité, de sa densité d'hydroxyle à la surface et de la distribution de la taille de ses particules.

À partir de cette étude et de la littérature, nous proposons un mécanisme de dégradation des colorants à quatre étapes [38] :

(i) Adsorption de l'hydrogène libéré par le $NaBH_4$ sur la surface des CuNPs,

(ii) Adsorption des molécules de colorant à la surface des CuNPs,

(iii) Réduction des molécules de colorant adsorbées par l'hydrogène adsorbé,

(iv) Libération du produit dégradé de la surface des CuNPs.

IV.2.5.1. Dégradation de bleu de méthylène

La figure IV.19b représente le spectre d'adsorption UV-Visible du bleu de méthylène à 27°C, le spectre d'absorption du BM en milieu aqueux présente des pics à 290 et 664 nm avec une bosse à 612 nm due aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$.

L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis du BM en fonction du temps en présence des nanoparticules de cuivre est représentée sur la figure IV.20. Ces spectres montrent une diminution importante des bandes d'absorption à 664nm et 290nm dès la première minute d'ajout des CuNPs et une solution aqueuse de $NaBH_4$, avec un taux de dégradation de 38%. Avec la

diminution de l'absorbance à 664 nm, un nouveau pic est apparu à environ 256 nm, dont l'intensité a augmenté avec le temps. Il est peut-être attribué à la formation de la forme leuco du bleu de méthylène [39]. Le pourcentage de dégradation de BM passe de 62% à 83% après 10 min. La réaction est achevée en 15 min.

La dégradation du bleu de méthylène par voie catalytique est basée sur le transfert d'électrons donneur-accepteur (BH_4-colorant) par adsorption des molécules réactives à la surface du catalyseur. Les nanoparticules de cuivre qui sont absorbées sur les catalyseurs par des interactions π-π, servent à transférer les électrons du BH_4 vers le BM, ce qui conduit à la dégradation de ce dernier [40].

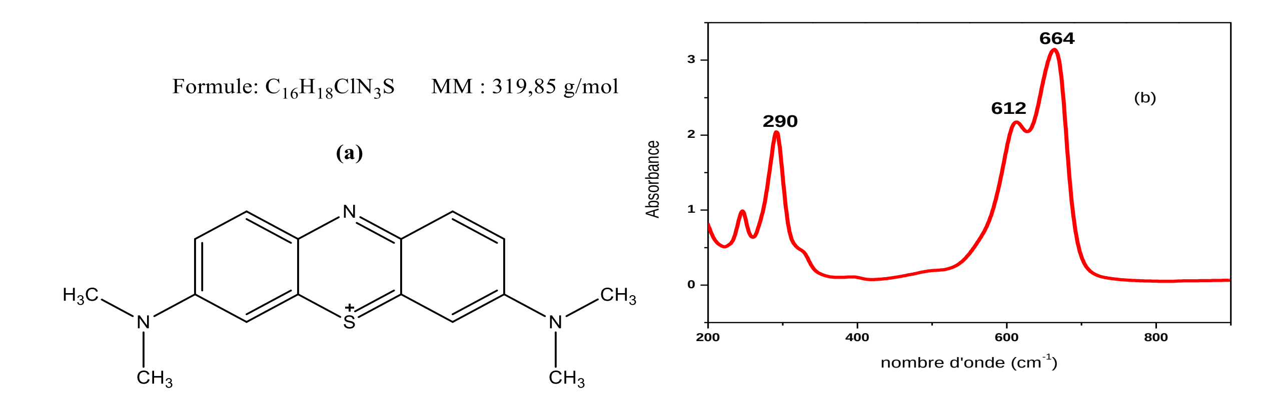


Figure IV.19 : (a) structure chimique de bleu de méthylène, (b) Spectre d'adsorption UV-Visible du bleu de méthylène à 27°C.

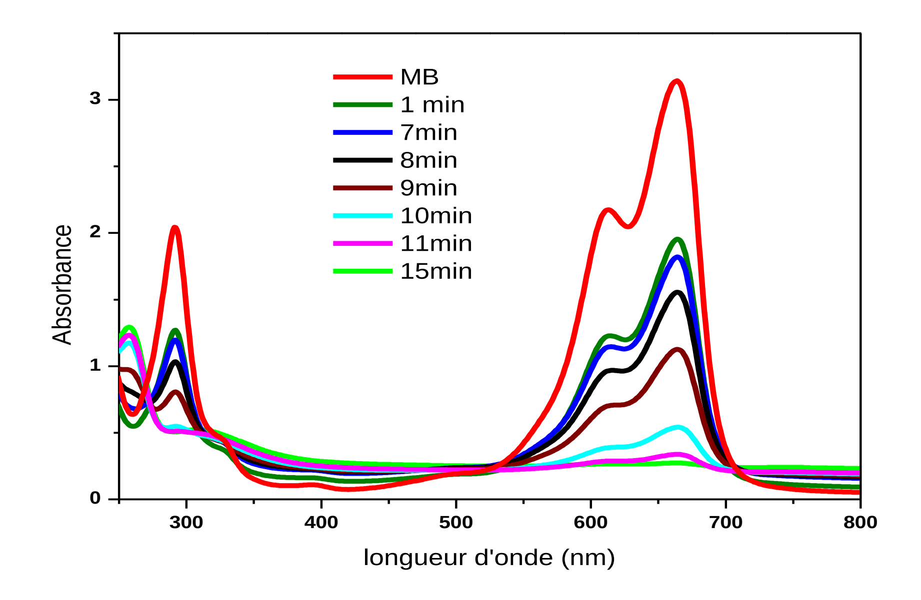


Figure IV.20 : Evolution des spectres d'absorption UV –Visible du Bleu de méthylène en fonction du temps à 27°C en présence des CuNPs et de $NaBH_4$.

IV.2.5.2. Dégradation du rouge congo

Le rouge congo (RC) est un sel de sodium de l'acide benzidine diazo-bis-1-naphthylamino-4-sulfonique. Sa structure chimique est présentée dans la figure IV.21a, il est utilisé comme agent biologique et indicateur acido-basique [41]. Ce colorant, avec sa structure aromatique complexe qui le rend inoxydable aux agents oxydants et non biodégradable, peut demeurer plus longtemps dans l'environnement [42]. Le RC en solution aqueuse (pH = 7) est absorbé à 235 nm et à 344 nm correspondent aux cycles benzène et naphtalène, avec une bande caractéristique maximale à 497 nm attribué à la liaison azoïque du rouge congo (Figure IV.21b).

Nous avons suivi l'évolution de la réaction de dégradation du rouge congo par spectroscopie UV-Visible (Figure IV.22). D'après les résultats montrés dans cette figure, la réduction n'a pas eu lieu en l'absence des NPs de Cuivre. Après ajout du catalyseur dans la solution contenant du RC et du $NaBH_4$, le pic d'absorption à 493 nm a progressivement diminué et n'a indiqué aucun déplacement. Après 10 minutes, le pic a presque disparu et la couleur est devenue transparente, avec l'apparition d'un nouveau pic à 285 nm qui peut être attribué aux produits de dégradation.

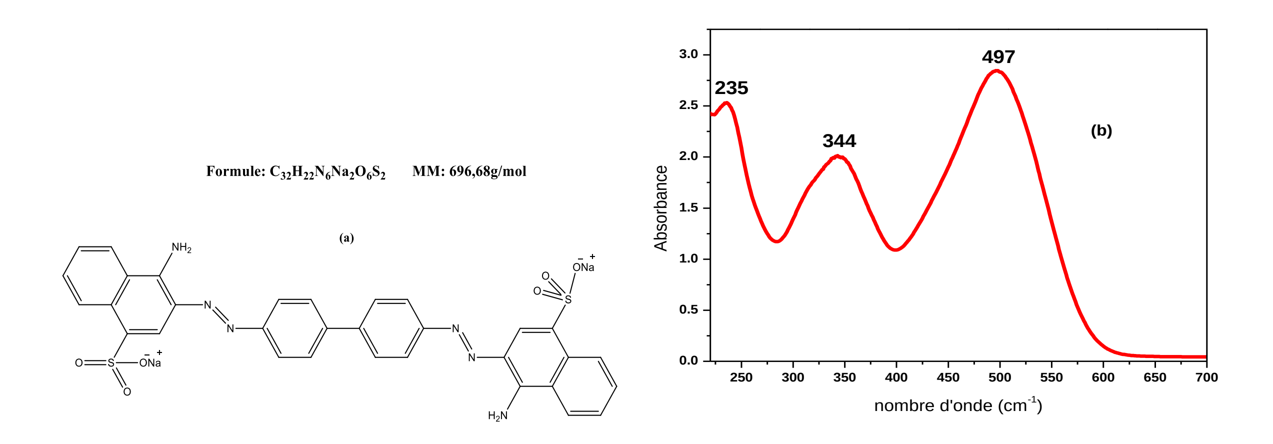


Figure IV.21 : (a) Structure chimique du rouge congo, (b) Spectre d'adsorption UV-Visible du rouge congo à 27°C.

La dégradation du RC peut se produire selon différents mécanismes [43] :

(i) Le clivage du cycle benzénique via une attaque électrophile (en particulier les cycles benzéniques latéraux), ou la rupture de la liaison C-S entre le cycle aromatique et le groupe sulfonâtes par attaque des radicaux OH•, l'élimination des deux groupes sulfonâtes et le cycle benzène génèrent un intermédiaire (2-nitrosonaphtalène).

(ii) La rupture de la double liaison N=N par l'attaque du radical OH•. Ce type de dégradation crée une série de petites molécules avec une élimination totale des N-H (chromophores).

(iii) Les deux mécanismes possibles conduisent à la décoloration et à la dégradation du rouge congo.

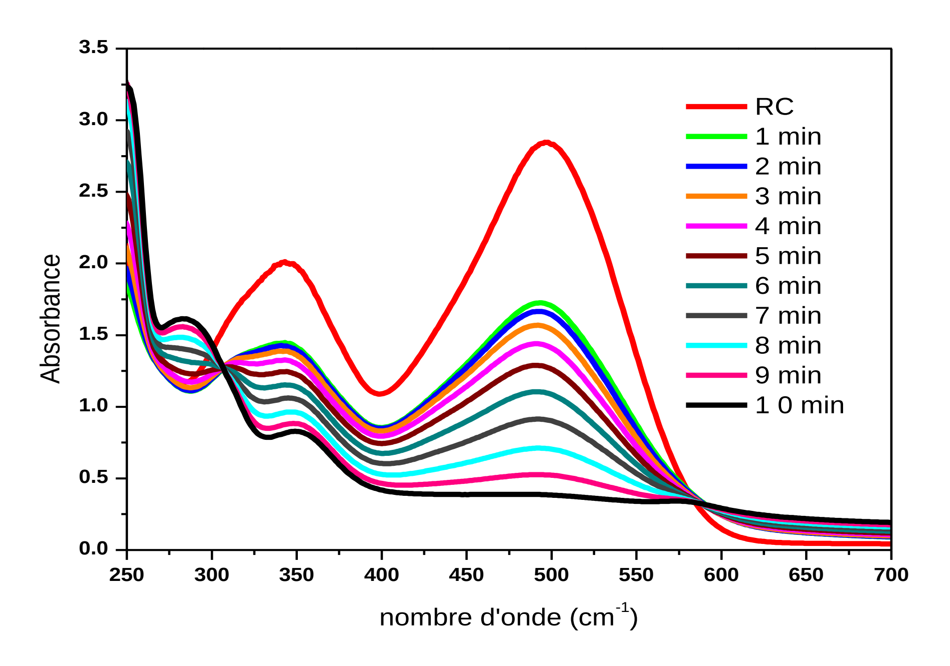


Figure IV.22 : Evolution des spectres d'absorption UV –Visible du rouge congo en fonction du temps en présence des CuNPs et de $NaBH_4$ à 27°C.

Le taux d'élimination du colorant RC augmente avec le temps d'adsorption, et le taux de dégradation maximal du RC en présence des nanoparticules de cuivre (87%) et $NaBH_4$ a été observé après 10 minutes.

IV.2.5.3. Dégradation de méthyle orange

Le méthyle orange (MO) est un colorant organique azoïque utilisé fréquemment comme indicateur pour plusieurs domaines analytiques (Figure IV.23a). La dégradation et l'élimination de méthyle orange, très coloré, représentent actuellement un sujet de recherche important à cause des problèmes de pollution posés par ce colorant.

La figure IV.23b représente le spectre d'adsorption UV-Visible de méthyle orange dans un milieu aqueux à 27°C. Il représente un pic maximal caractéristique à 462 nm.

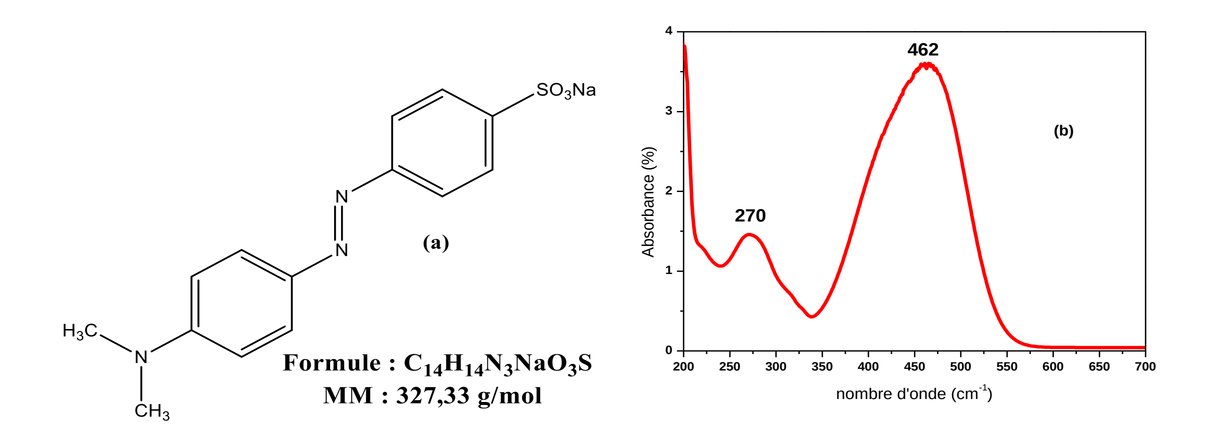


Figure IV.23 : (a) Structure chimique de méthyle orange, (b) Spectre d'adsorption UV-Visible de méthyle orange à 27°C.

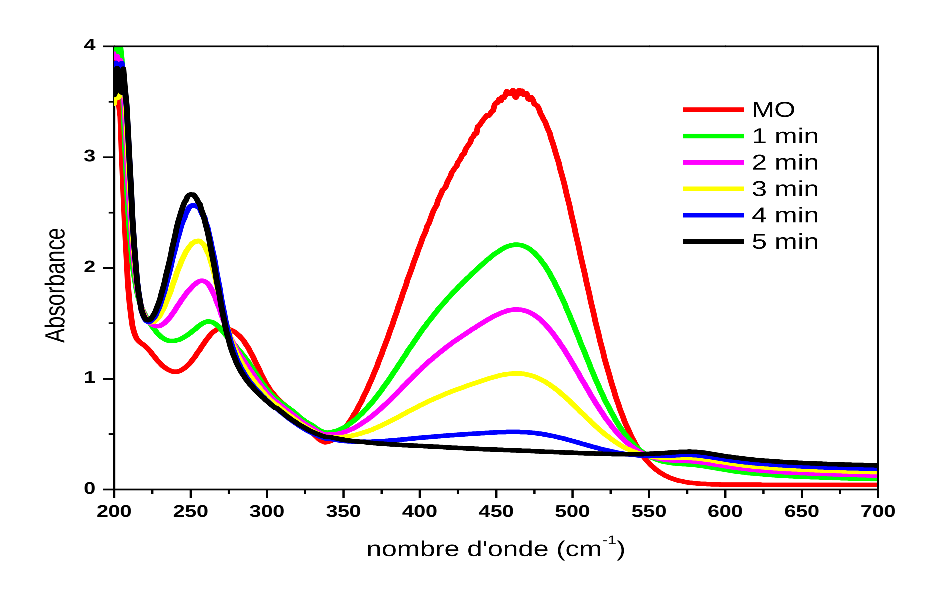


Figure IV.24 : Evolution des spectres d'absorption UV –Visible de méthyle orange en fonction du temps en présence des CuNPs et de $NaBH_4$ à 27°C.

La figure IV.24 représente l'évolution d'absorption UV-Vis de MO en fonction du temps en présence des nanoparticules de cuivre et de $NaBH_4$. Ces spectres montrent une diminution instantanée de bande d'absorption 462 nm dès la première minute d'ajout des nanoparticules de Cu, avec un taux de dégradation de 40%, cela indique que les molécules de méthyle orange sont adsorbées par les CuNPs et que la liaison azoïque du groupe chromophore de MO, pourrait être détruite, entraînant ainsi la décoloration de la solution. Lorsque le pic à 462 nm a diminué, on a observé l'apparition d'un nouveau pic à 250 nm, qui peut être attribuée aux produits de dégradation, dont l'intensité a augmenté progressivement avec le temps. On peut en déduire que la

décomposition du MO dans la solution a abouti à une réduction de la liaison azoïque (-N=N-) en deux ou plusieurs produits possibles contenant des amines (NH_2) [44].

La réaction de dégradation de MO par des nanoparticules de cuivre dans un milieu aqueux a été achevée en 5 min et le taux d'élimination maximal était de 91%.

IV.2.5.4. Dégradation du vert de bromocrésol

Le vert de bromocrésol (VB) est un colorant synthétique qui appartient à la famille des triphénylméthanes (Figure IV.25a). Il est largement utilisé dans diverses applications, y compris les industries textiles, et est généralement rejeté dans les eaux usées des usines, provoquant une pollution environnementale importante.

Le vert de bromocrésol est caractérisé par une bande d'absorption à λmax = 616 nm et une bande de faible intensité à 397 nm dans le spectre UV-Visible qui est attribué à la forme basique de VB (Figure IV.25b).

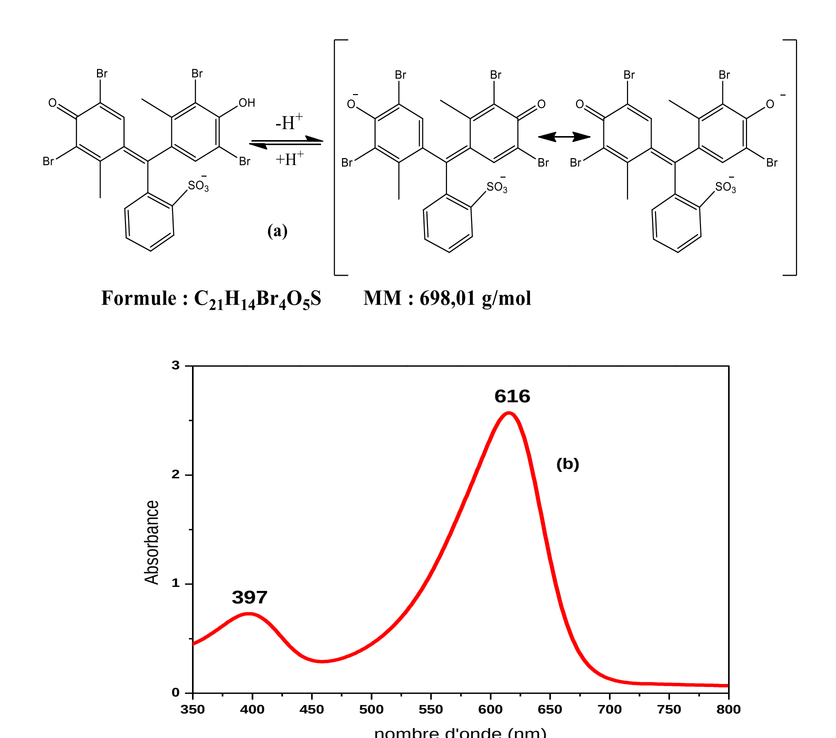


Figure IV.25 : (a) Structure chimique du vert de bromocrésol, (b) Spectre d'adsorption UV-Visible du Vert de bromocrésol à 27°C.

Les liaisons conjuguées π-π* (anneau benzénique) et n-π* (groupe hydroxyle -OH) dans le colorant VB sont très faciles à détruire [45], de plus, le VB à sa forme basique contenant un groupe

hydroxyle (-OH), ce qui facilite la formation de liaisons hydrogène/électrostatiques avec le groupe hydroxyle présent à la surface des noyaux de Cu/Cu_2O à un pH élevé [46].

Les spectres d'absorption du colorant VB sur les nanoparticules de cuivre dans une solution aqueuse en présence de $NaBH_4$ sont présentés dans la figure IV.26. Nous avons observé une dégradation maximale après 15 minutes de réaction, par suite 84% du VB a été éliminé de la solution par Cu/Cu_2O, cette efficacité de dégradation de VB est liée à la présence de la forme déprotonée dianionique de VB chargé négativement et qui augmente les interactions électrostatiques et l'attraction entre cette forme et les sites actives de Cu/Cu_2O chargé positivement ce qui favorise l'adsorption des molécules de VB. De plus, le spectre UV-Visible a indiqué la formation de VB moléculaire par un pic centré à 387 nm et un point isobestique à 504 nm.

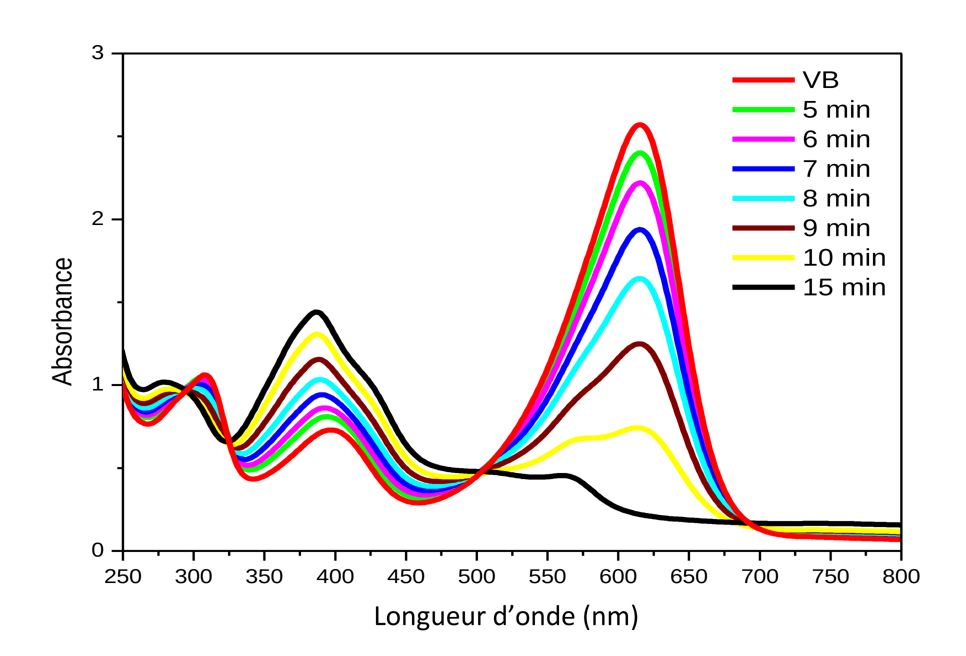


Figure IV.26 : Evolution des spectres d'absorption UV –Visible du Vert de bromocrésol en fonction du temps en présence de CuNPs et de $NaBH_4$ à 27°C.

IV.2.5.5. Dégradation du rouge de méthyle

Nous avons étudié l'activité catalytique des nanoparticules de cuivre en faisant la dégradation du rouge de méthyle dissous dans l'éthanol par les nanoparticules de cuivre en présence de $NaBH_4$. Le rouge de méthyle (RM) est un colorant monozoïque (Figure IV.27a) pour textiles qui est hautement toxique, cancérigène et mutagène et dont la présence en grande quantité dans les milieux aqueux constitue une source de pollution de l'eau. En cas d'ingestion ou d'inhalation, il peut provoquer l'irritation des yeux et de la peau et peut même avoir un impact sur

les voies digestives et respiratoires. En outre, il est faiblement biodégradable (présence d'anneaux de benzène), rendant ainsi ces substances encore plus mortelles [47].

La figure IV.28 représente l'évolution de dégradation du rouge de méthyle avec le temps, on a remarqué que le taux d'élimination a rapidement augmenté pendant les premières 25 minutes, avec un taux de dégradation de 48%. Ensuite nous avons observé que sa dégradation est devenue plus lente avec l'augmentation du temps d'adsorption. Après 50 minutes la réaction a atteint son taux maximal de 55%.

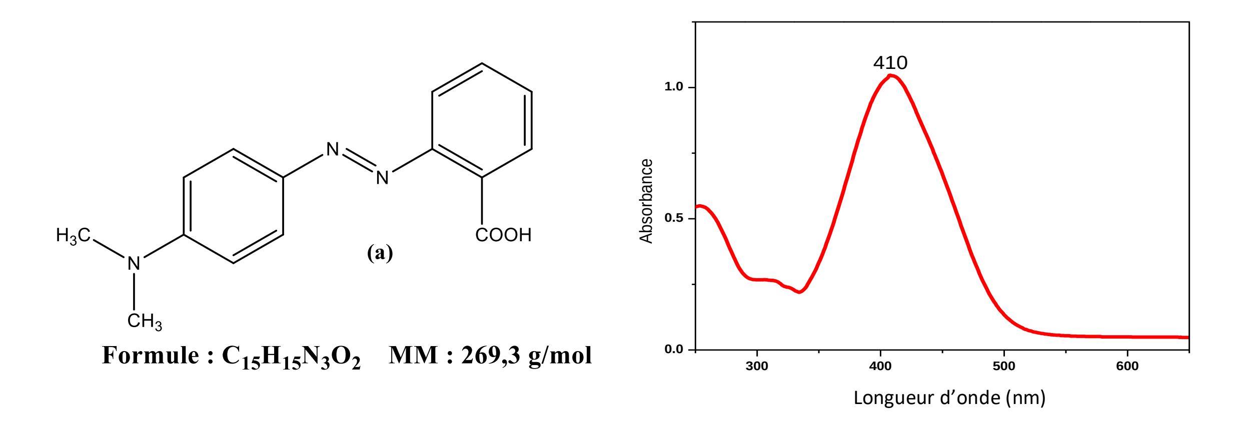


Figure IV.27 : (a) Structure chimique du rouge de méthyle, (b) Spectre d'adsorption UV-Visible du rouge de méthyle à 27°C.

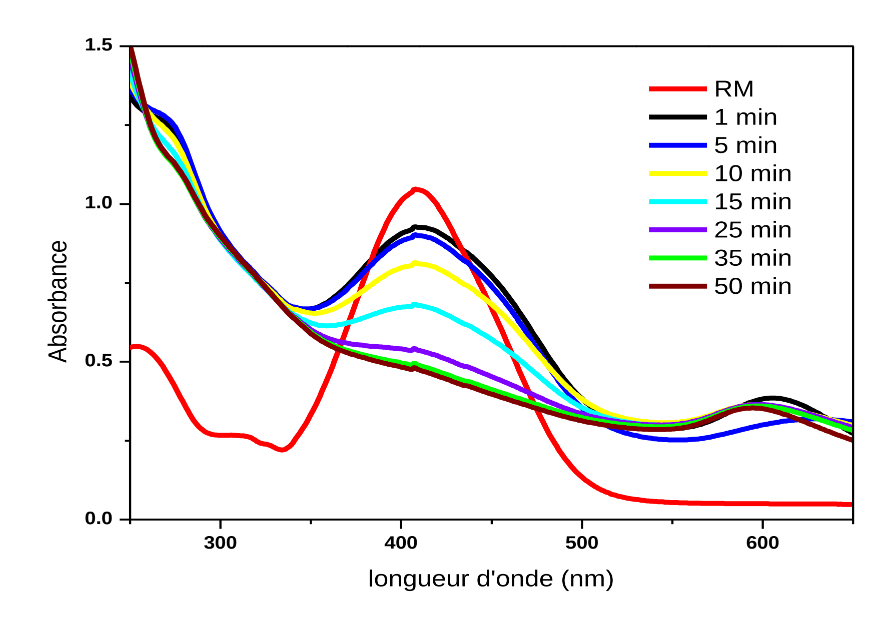


Figure IV.28 : Evolution des spectres d'absorption UV –Visible du rouge de méthyle en fonction du temps en présence de CuNPs et de $NaBH_4$ à 27°C.

La dégradation du rouge de méthyle s'élève à faible pH [48], de ce fait, dans des milieux acides, le taux d'élimination maximal est atteint en raison de l'attraction électrostatique entre les anions du colorant et la surface du catalyseur (base de Lewis) chargée positivement, ce qui entraîne une adsorption et une dégradation maximales des molécules de colorant [49]. De plus, le processus de dégradation du rouge de méthyle indique une efficacité supérieure avec une source de lumière (les UV et la lumière du soleil) [49]. La faible valeur obtenue signifie que la réaction de dégradation de RM nécessite une irradiation photocatalytique et un milieu acide.

IV.2.5.6. Dégradation du bleu de bromothymol

Le bleu de bromothymol (BBT) (Figure IV.29a) agit comme un acide faible et utilisé pour déterminer le pH d'une solution entre 2,1 et 12,5. Sa solution aqueuse présente une couleur jaune, verte et bleue dans les milieux acides, neutres et basiques, respectivement.

Le BBT possède un pic caractéristique à 624 nm et deux pics de faible intensité à 395 nm et 309 nm (Figure IV.29b), c'est dû à la forme basique du bleu de bromothymol (ph~8,5) [50]. Un suivi de l'évolution de la réaction de dégradation du BBT a été réalisé par spectroscopie UV-Visible (Figure IV.30). Nous avons remarqué une baisse de 27% de l'intensité d'absorbance à 624 nm après 10 minutes, nous avons observé un déplacement du pic de 625 nm vers 572 nm, ce changement est relié à la variation de pH. En effet, en présence de l'eau, le pH du milieu réactionnel augmente à cause de l'auto-hydrolyse de $NaBH_4$ [51].

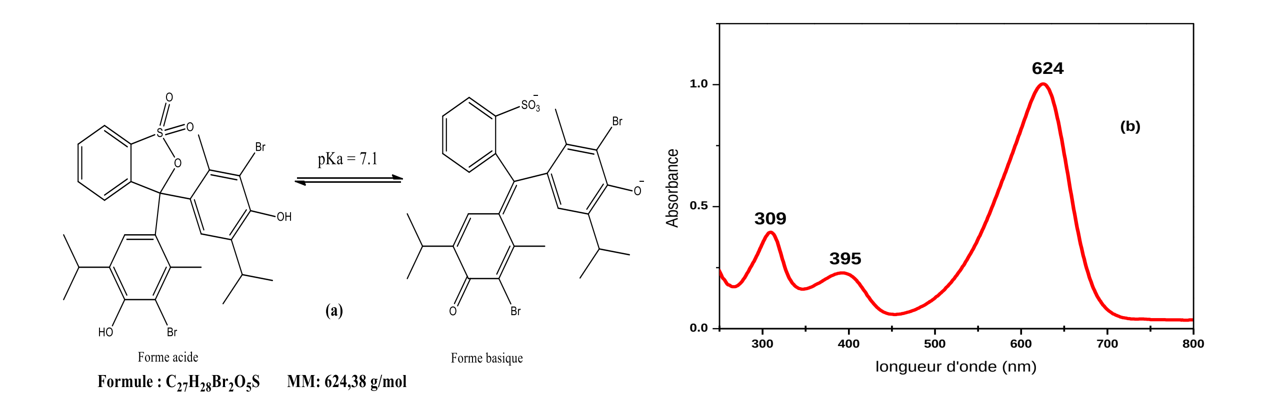


Figure IV.29 : (a) Structure chimique du bleu de bromothymol, (b) Spectre d'adsorption UV-Visible du bleu de bromothymol à 27°C.

Le plus haut taux de dégradation de BBT s'est produit en pH alcalin (>7,6) (pendant la première minute), ceci pourrait être expliqué par la plus grande production des radicaux

hydroxyles ($OH^{•}$) aux niveaux des pores de CuNPs chargées positivement d'après les ions hydroxydes OH^{-} , mais cela ne permet pas de détruire d'une manière significative la structure conjuguée du BBT, à cause de la formation d'une couche d'hydroxyde à la surface de la nanoparticule métallique dans les milieux basiques [52].

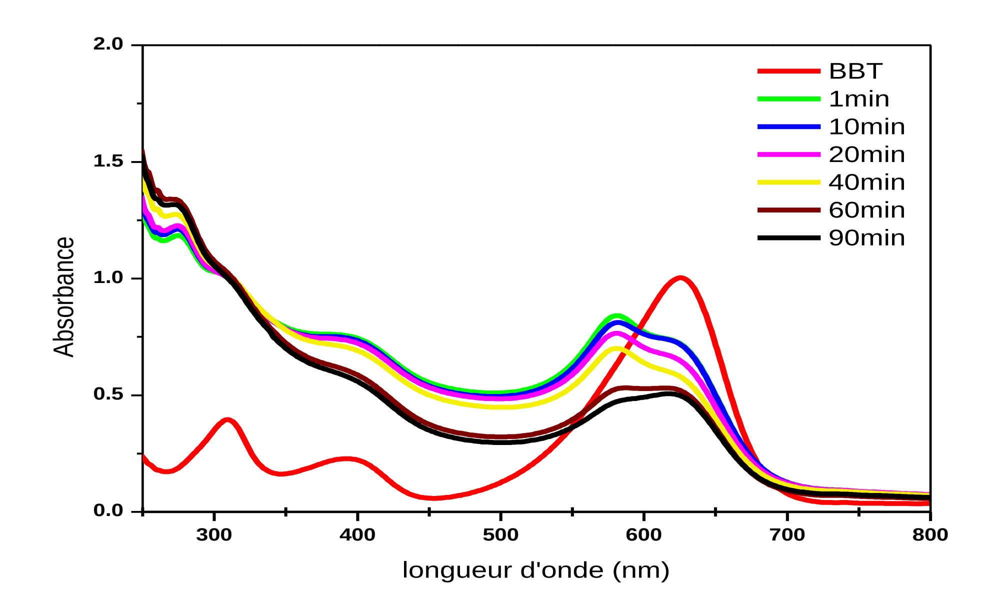


Figure IV.30 : Evolution des spectres d'absorption UV –Visible du Bleu de bromothymol en fonction du temps en présence des CuNPs et de $NaBH_4$ à 27°C.

Étant donné que le pKa du BBT est de 7,1 et que la structure du BBT suit les valeurs du pH, la forme moléculaire serait présente à un pH inférieur à 6,0 et la forme ionique serait présente à un pH supérieur à 7,6. À des valeurs de pH comprises entre 6,0 et 7,6 les deux formes de BBT peuvent être trouvées [53]. Dans notre cas, le spectre UV-Visible après la réaction de dégradation a donné les pics caractéristiques de la forme acide et basique de BBT. La réaction de dégradation du BBT par les nanoparticules de cuivre en présence de $NaBH_4$ a été achevée après 90 minutes avec un taux de dégradation maximal de 42%.

IV.2.5.7. Dégradation du brillant bleu G (bleu de Coomassie G)

Le Brillant bleu G (BBG) est un colorant non-azoïque appartenant à la famille des colorants triphénylméthanes, largement utilisé dans la coloration des protéines dans les analyses d'électrophorèse, ainsi que dans la mesure de la teneur en protéines.

La structure du colorant est présentée dans la figure IV.31a. Le spectre UV-Visible du BBG en solution aqueuse indique deux pics principaux, l'un à 310 nm et l'autre intense à 585 nm, comme

le montre la figure IV.31b. Ces pics peuvent être attribués respectivement à la transition π-π* (attribuée à la structure aromatique délocalisée du colorant) et à la transition n -π* (attribuée à la couleur du colorant). Nous avons choisi la longueur d'onde de 585 nm pour les études de décoloration [54].

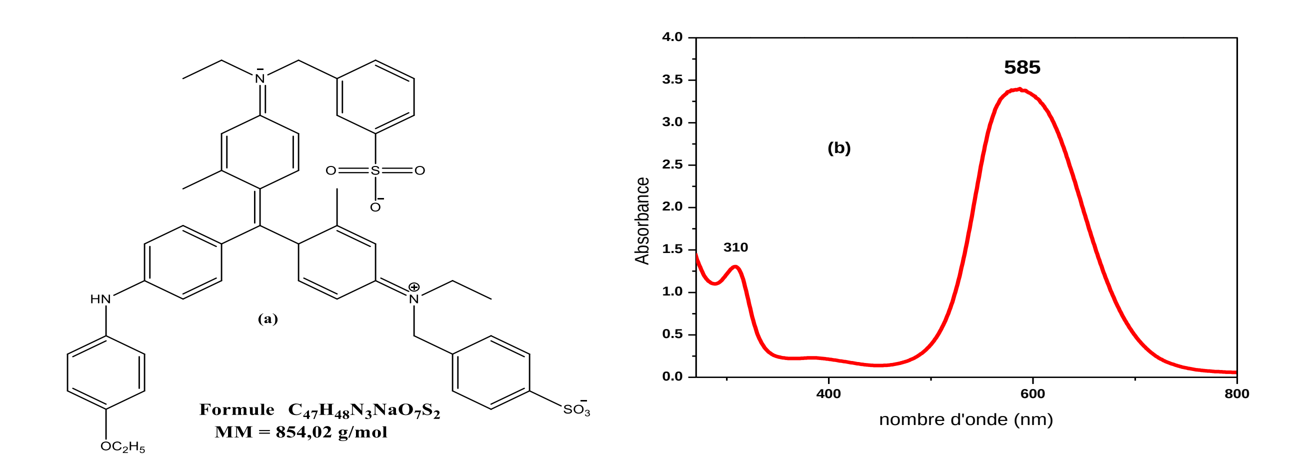


Figure IV.31 : (a) Structure chimique de bleu de coomassie G, (b) Spectre d'adsorption UV-Visible de bleu de coomassie G à 27°C.

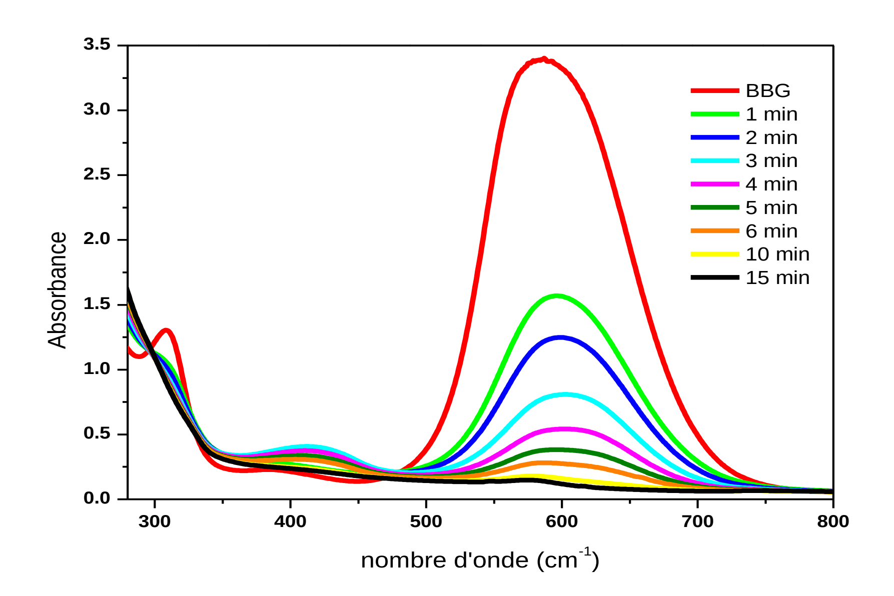


Figure IV.32 : Evolution des spectres d'absorption UV –Visible du brillant bleu G en fonction du temps en présence des CuNPs et de $NaBH_4$ à 27°C.

L'évolution de l'absorption pour la décoloration de la solution de BBG en fonction du temps est donnée dans la figure IV.32. La dégradation du bleu de Coomassie G a été rapidement augmentée par l'ajout de Cu/Cu_2O, cette dégradation est due aux radicaux hydroxyles générés par

le $NaBH_4$ dans l'eau, étant donné que les radicaux hydroxyles sont des agents oxydants très puissants, ils peuvent réagir avec la molécule de colorant pour produire des intermédiaires qui peuvent causer la décoloration et la dégradation de la solution. L'analyse UV-Vis à 300-800 nm a montré une décoloration maximale (98%) du bleu brillant G après 15 minutes.

IV.2.5.8. Dégradation du rouge soudan III

Rouge soudan III est un colorant diazoïque insoluble dans l'eau, utilisé illégalement dans les additifs alimentaires, en particulier dans les aliments contenant du piment, il a été classé parmi les substances cancérigènes de catégorie 3 par le centre international de recherche sur le cancer et est donc interdit dans les aliments par l'union européenne [55]. Sa structure chimique et son spectre UV-Visible sont présentés dans la figure IV.33, le spectre UV-Visible (figure IV.33b) présente deux pics caractéristiques, un à 510 nm attribué aux systèmes azoïques substitués, et un pic moins intense à 347 nm.

La réduction catalytique d'un composé azoïque, tel que le rouge soudan III, implique la rupture de la double liaison azo (N=N). Le catalyseur Cu/Cu_2O forme d'abord un complexe avec le rouge soudan III, qui active la double liaison azo (-N=N-) et facilite sa rupture, ensuite, les radicaux azoïques formés réagissent avec l'agent réducteur ($NaBH_4$) pour donner des amines, rompant ainsi la double liaison azo. Le RS III est majoritairement réduit par les bactéries impliquant la réduction de la liaison azoïque par l'azoréductase en amines aromatiques incolores [56]. Le taux maximal de réaction de dégradation de SR III par les nanoparticules Cu/Cu_2O a été de 93% après 50 minutes d'adsorption (figure IV.34).

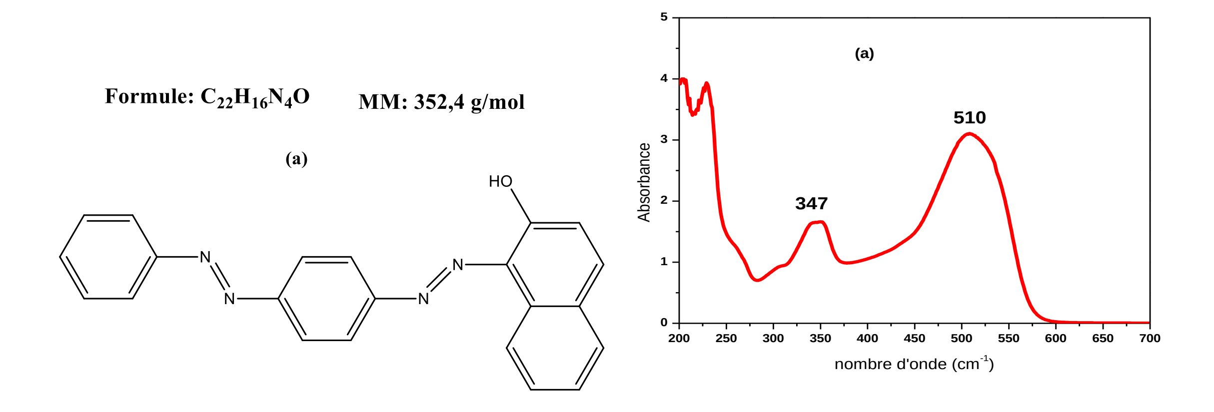


Figure IV.33 : (a) Structure chimique du rouge soudan III, (b) Spectre d'adsorption UV-Visible du rouge soudan III à 27°C.

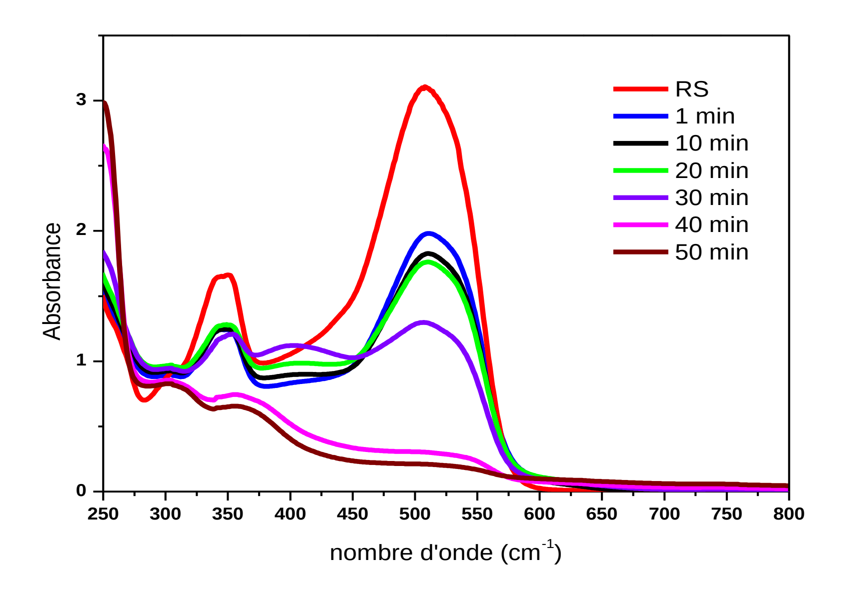


Figure IV.34 : Evolution des spectres d'absorption U.V –Visible du rouge soudan III en fonction du temps en présence des CuNPs et de $NaBH_4$ à 27°C.

IV.2.6. Cinétique de dégradation des colorants

Sachant que l'intensité de l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration, nous avons relié le rapport de l'absorbance (A_t/A_0) à la concentration du colorant (C_t/C_0). Pour étudier la cinétique de dégradation des colorants par les CuNPs nous avons modélisé par les équations de réaction de l'ordre-zéro, du premier et du second ordre le tracé (A) = f(t), en traçant les courbes : A_t/A_0 = f(t), Ln (A_t/A_0)= f(t) et 1/(A) = f(t).

Le tracé linéaire présentant un coefficient de corrélation proche de 1 peut être considéré comme le modèle de vitesse de la réaction de dégradation. La constante de vitesse est liée à la pente de la droite.

Les résultats expérimentaux sont bien simulés par le modèle de zéro-ordre (équation {IV.3}), de pseudo-premier ordre de Lagergren (équation {IV.4}) et de second-ordre (équation {IV.5}) respectivement pour tous les colorants testés [47,57] :

$$\frac{A_t}{A_0} = -Kt \qquad \{IV.3\}$$

$$\ln\frac{A_t}{A_0} = -Kt \qquad \{IV.4\}$$

$$1 \Big/ \frac{A_t}{A_0} = -Kt \qquad \{IV.5\}$$

Avec

A_t : l'absorbance à t donnée

A_0 : l'absorbance initiale à t=0

T : temps de réaction

K : la constante d'adsorption (min^{-1}).

Les tracés (A_t/A_0) en fonction du temps pour les colorants : bleu de méthylène (figure IV.35b), rouge congo (figure IV.36b) et méthyle orange (figure IV.37b), suivent un modèle linéaire, ce qui correspond à une cinétique de pseudo-zéro ordre, avec un coefficient de corrélation de R^2= 0,93 ; 0,979 et 0,96 respectivement. La réaction d'adsorption-désorption de BM, RC et MO est de pseudo-zéro ordre, et les constantes de vitesse obtenues sont : 0,03 ; 0,05 et 0,12 min^{-1} pour chaque colorant respectivement.

D'après les figures IV.38, IV.39 et IV.40 les tracés : Ln (A_t/A_0) = f(t) et (A_t/A_0) = f(t) ne sont pas linéaires et les coefficients de corrélations sont inférieurs à 0,94. Le meilleur alignement a été obtenu en utilisant l'équation {IV.5} et donc la cinétique de dégradation du bleu de bromothymol, du brillant bleu G et rouge de méthyle par les CuNPs peut être considérée comme une réaction de pseudo-second ordre. Les constantes de vitesse sont déterminées par les pentes des courbes et sont égales à : 0,0076 min^{-1}, 0,61 min^{-1} et 0,025 min^{-1} pour le bleu de bromothymol, le brillant bleu G et le rouge de méthyl respectivement.

Pour les deux colorants : vert de bromocrésol (figure IV.41) et rouge soudan III (figure IV.42), les trois tracés appliqués ne sont pas linéaires et les coefficients de corrélations sont inférieurs à 0,9, donc la cinétique de dégradation du VB et RS III par les CuNPs ne suit aucun modèle de réactions précédentes.

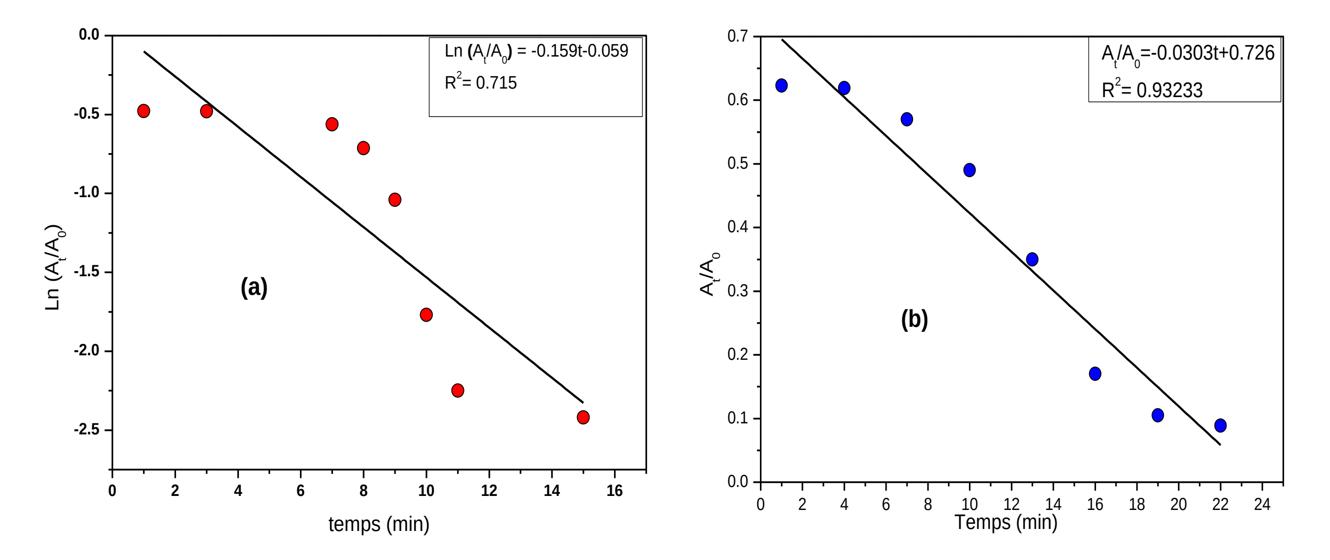


Figure IV.35 : Tracés de : (a) ln (A_t/A_0) et (b) (A_t/A_0), en fonction du temps de la réduction catalytique du bleu de méthylène en présence des nanoparticules Cu/Cu_2O et de $NaBH_4$ à 27°C.

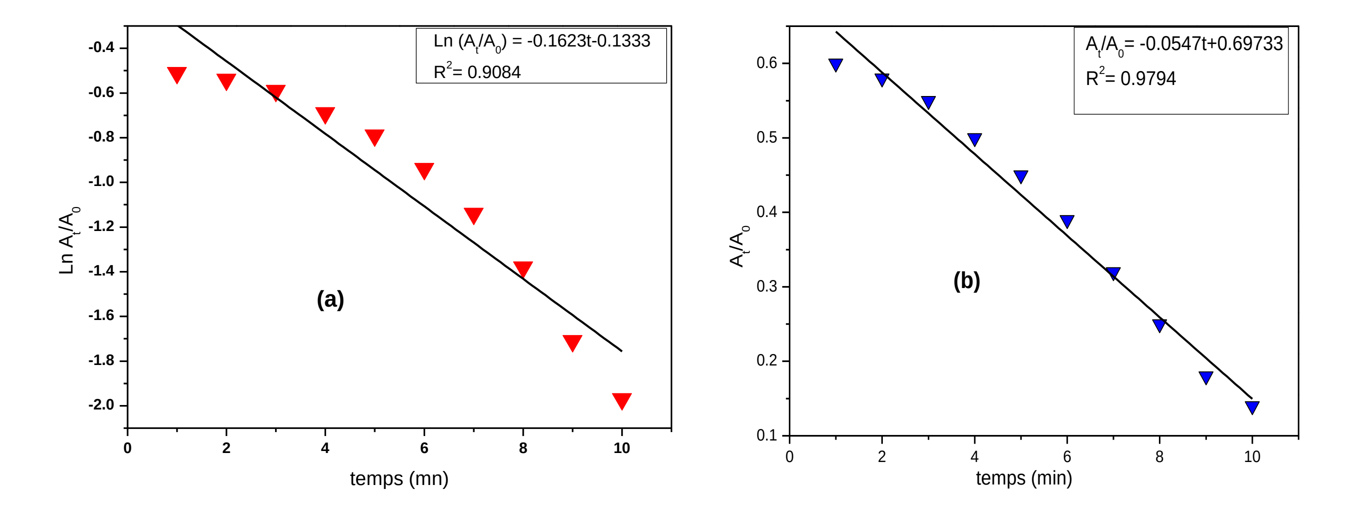


Figure IV.36 : Tracés de : (a) ln (A_t/A_0) et (b) (A_t/A_0), en fonction du temps de la réduction catalytique du rouge congo en présence des nanoparticules Cu/Cu_2O et de $NaBH_4$ à 27°C.

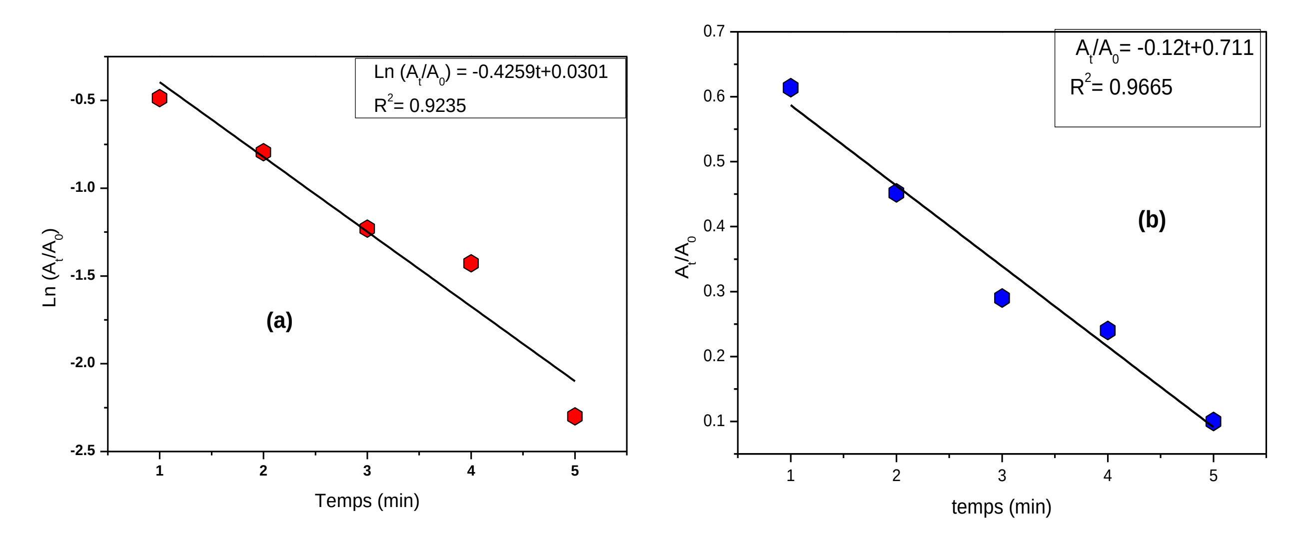


Figure IV.37 : Tracés de : (a) ln (A_t/A_0) et (b) (A_t/A_0), en fonction du temps de la réduction catalytique de méthyle orange en présence des nanoparticules Cu/Cu_2O et de $NaBH_4$ à 27°C.

Figure IV.38 : Tracés de : (a) ln (A_t/A_0), (b) (A_t/A_0) et (c) 1/A, en fonction du temps de la réduction catalytique du bleu de bromothymol en présence des nanoparticules Cu/Cu_2O et de $NaBH_4$ à 27°C.

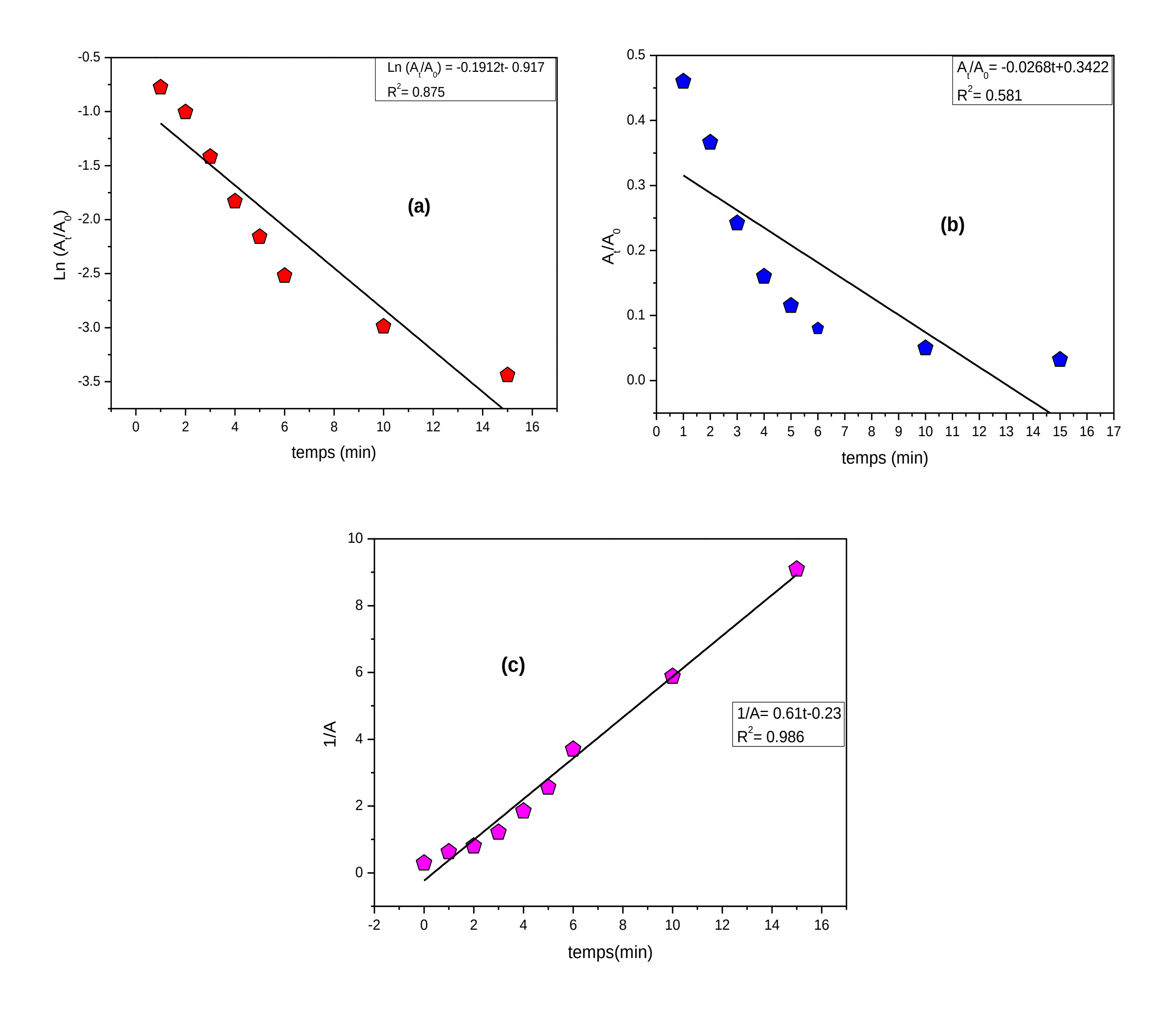


Figure IV.39 : Tracés de : (a) ln (A_t/A_0), (b) (A_t/A_0) et (c) 1/A, en fonction du temps de la réduction catalytique du brillant bleu G en présence des nanoparticules Cu/Cu_2O et de $NaBH_4$ à 27°C.

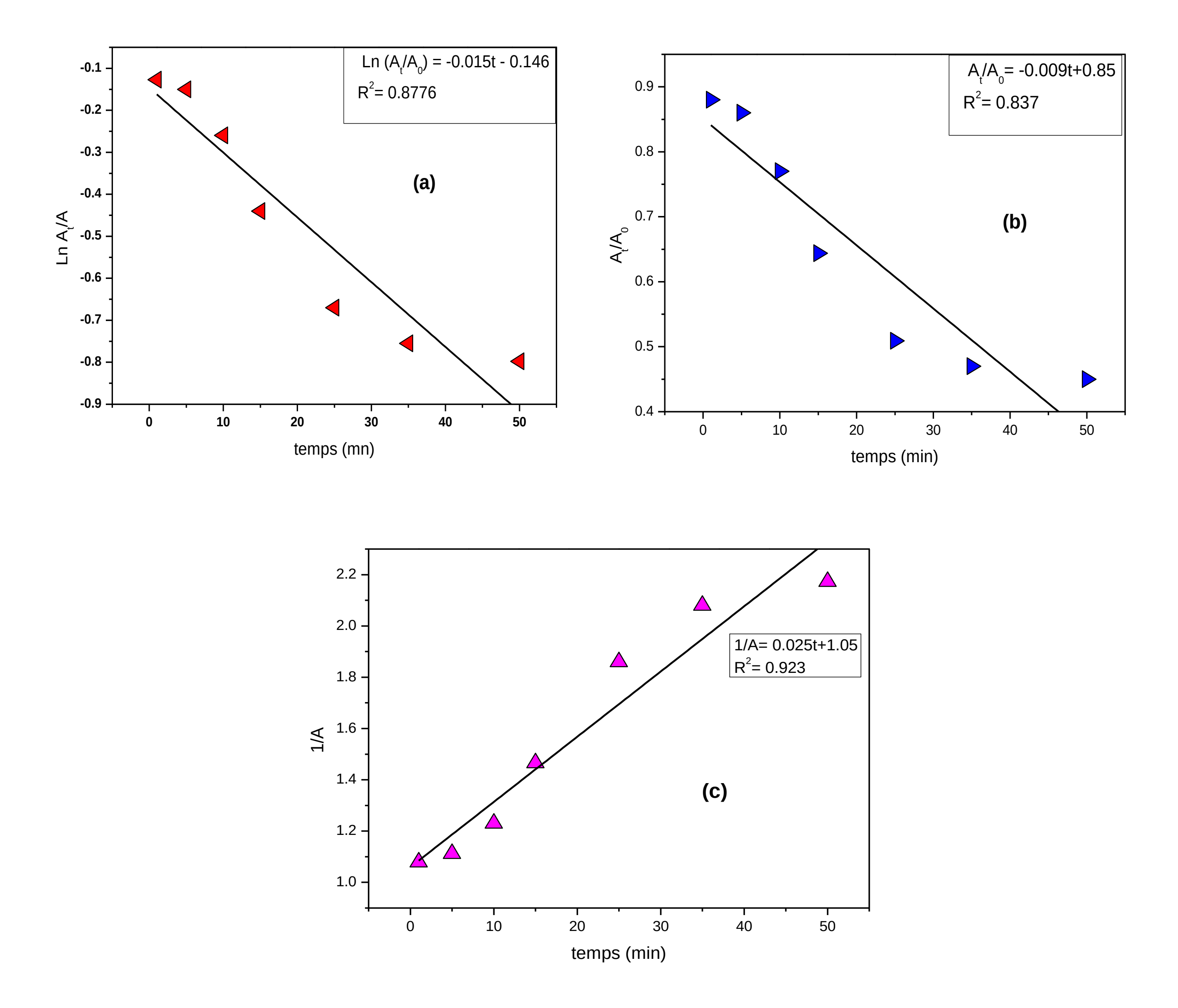


Figure IV.40 : (a) Tracé de ln (A_t/A_0), (b) de (A_t/A_0) et (c) de 1/A en fonction du temps de la réduction catalytique de rouge de méthyle en présence des nanoparticules Cu/Cu_2O et de $NaBH_4$ à 27°C.

Figure IV.41 : (a) Tracé de ln (A_t/A_0), (b) de (A_t/A_0) (b) et (c) de 1/A en fonction du temps de la réduction catalytique vert de bromocrésol en présence des nanoparticules Cu/Cu_2O et de $NaBH_4$ à 27°C.

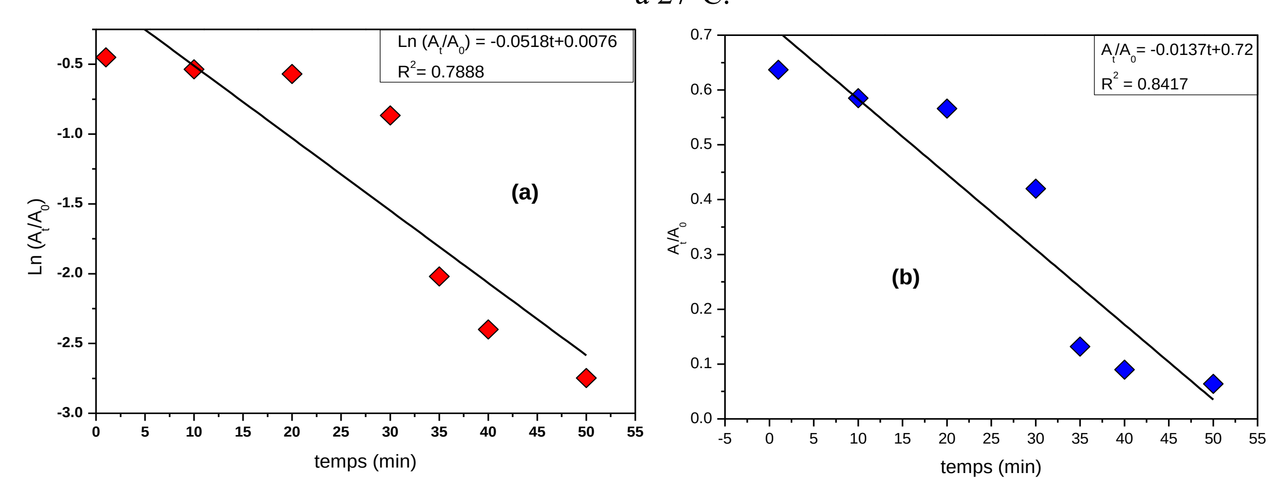


Figure IV.42 : (a) Tracé de ln (A_t/A_0) et (b) de (A_t/A_0) en fonction du temps de la réduction catalytique de rouge soudan III en présence des nanoparticules Cu/Cu_2O et de $NaBH_4$ à 27°C.

Références

[1] F. Li, E. Makkonen, M. Todorović, P. Rinke, X. Chen, *Journal of Chemical Theory And Computation* **2021**, *17*, 1955.

[2] M. Van Bay, P. C. Nam, D. T. Quang, Á. Mechler, N. K. Hien, N. T. Hòa, Q. V. Vo, *ACS Omega* **2020**, *5*, 7895.

[3] G. Mazzone, N. Malaj, A. Galano, N. Russo, M. Toscano, *RSC Advances* **2015**, *5*, 565.

[4] S.R. Maidur, P.S. Patil, S.V. Rao, M. Shkir, S.M. Dharmaprakash, *Optics and Laser Technology*, **2017**, 97, 219.

[5] A. Benayahoum, H. Amira-Guebailia, O. Houache, *Computational And Theoretical Chemistry* **2014**, *1037*, 1.

[6] N. Trabelsi, S. Oueslati, R. Ksouri, M. Nassra, A. Marchal, S. Krisa, C. Abdelly, J. Mérillon, P. Waffo-Téguo, *Food Chemistry* **2014**, *146*, 466.

[7] M. Szeląg, A. Urbaniak, H. A. R. Bluyssen, *Open Chemistry* **2014**, *13*, DOI 10.1515/chem-2015-0001.

[8] T. C. Ngo, D. Q. Dao, M. T. Nguyễn, P. C. Nam, *RSC Advances* **2017**, *7*, 39686.

[9] A. Urbaniak, M. Szeląg, M. Molski, *Computational And Theoretical Chemistry* **2013**, *1012*, 33.

[10] G. Litwinienko, K. U. Ingold, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 3433.

[11] M. C. Foti, C. Daquino, C. Geraci, *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 2309.

[12] J. Martin-Tanguy, F. Cabanne, E. Perdrizet, C. MartíN, *Phytochemistry* **1978**, *17*, 1927.

[13] J. Lengyel, J. Rimarčík, A. Vagánek, E. Klein, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 10895.

[14] D. J. Wales, T. V. Bogdan, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 20765.

[15] M. Usman, N. A. Ibrahim, K. Shameli, N. Zainuddin, W. M. Z. W. Yunus, *Molecules* **2012**, *17*, 14928.

[16] C. Cao, L. Xiao, L. Liu, H. Zhu, C. Chen, L. Gao, *Applied Surface Science* **2013**, *271*, 105.

[17] Y. Abboud, T. Saffaj, A. Chagraoui, A. E. Bouari, K. Brouzi, O. Tanane, B. Ihssane, *Applied Nanoscience* **2013**, *4*, 571.

[18] D. Berra, S.E. Laouini, B. Benhaoua, M.R. Ouahrani, D. Berrani, A.Rahal, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **2018**, 13, 4.

[19] H. Khanehzaei, M. B. Ahmad, K. Shameli, Z. Ajdari, *International Journal of Electrochemical Science* **2014**, *9*, 8189.

[20] M. Mousavi-Kamazani, Z. Zarghami, R. Rahmatolahzadeh, M. Ramezani, *Advanced Powder Technology* **2017**, *28*, 2078.

[21] A. H. Keihan, H. Veisi, H. Veasi, *Applied Organometallic Chemistry* **2016**, *31*, DOI 10.1002/aoc.3642.

[22] S. Jain, A. Jain, V. Devra, *International Journal of Scientific & Engineering Research* **2014**, 5, 11, 973.

[23] Y. Zhao, J. Zhu, J. Hong, N. Bian, H. Chen, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 4072.

[24] J. Singh, T. Dutta, K. Kim, M. Rawat, P. Samddar, P. Kumar, *Journal Of Nanobiotechnology* **2018**, *16*, DOI 10.1186/s12951-018-0408-4.
[25] В. Н. Макаров, A. J. Love, О. В. Синицына, S. S. Makarova, I. V. Yaminsky, M. Taliansky, Н. В. Калинина, *Acta Naturae* **2014**, *6*, 35.
[26] S. Yadav, M. S. Chauhan, D. Mathur, A. Jain, P. Malhotra, *Environment, Development And Sustainability* **2020**, *23*, 2071.
[27] S. Patel, R. Sharma, *Materials Today Communications* **2023**, *37*, 106990.
[28] E. A. Mohamed, *Heliyon* **2020**, *6*, e03123.
[29] A. Katsifaras, N. Spanos, *Journal Of Crystal Growth* **1999**, *204*, 183.
[30] S. Sukumar, A. Rudrasenan, D. P. Nambiar, *ACS Omega* **2020**, *5*, 1040.
[31] T. M. D. Dang, T. T. T. Le, E. Fribourg–Blanc, C. M. Dang, *Advances In Natural Sciences : Nanoscience And Nanotechnology* **2011**, *2*, 025004.
[32] R. Rajamohan, Y. R. Lee, *Journal Of Molecular Structure* **2023**, *1276*, 134803.
[33] I. Jahan, F. Erci, İ. Işıldak, *Journal Of Drug Delivery Science And Technology* **2021**, *61*, 102172.
[34] A. Kerrami, L. Khezami, M. Bououdina, L. Mahtout, A. Modwi, S. Rabhi, F. Bensouici, H. Belkacemi, *Environmental Science And Pollution Research* **2021**, *28*, 57543.
[35] S. Rajeshkumar, S. Menon, S. Kumar, M. M. Tambuwala, H. A. Bakshi, M. Mehta, S. Satija, G. Gupta, D. K. Chellappan, L. Thangavelu, K. Dua, *Journal Of Photochemistry And Photobiology B : Biology* **2019**, *197*, 111531.
[36] D. Gupta, S. R. Meher, N. Illyaskutty, Z. C. Alex, *Journal Of Alloys And Compounds* **2018**, *743*, 737.
[37] S. Haseena, S. Shanavas, J. Duraimurugan, T. Ahamad, S. M. Alshehri, R. Acevedo, N. Jayamani, *Materials Research Express* **2019**, *6*, 125064.
[38] S. Megarajan, A. Veerappan, *Microchemical Journal* **2019**, *148*, 1.
[39] M. Kamali, C. Isabel, M.E. Costa, Ultrasonic synthesis of zero valent iron nanoparticles for the efficient discoloration of aqueous solutions containing methylene blue dye, in: Nanomaterials in the wet processing of textiles, chapiter 08, **2018**.
[40] S. S. Momeni, M. Nasrollahzadeh, A. Rustaiyan, *Journal of Colloid And Interface Science* **2016**, *472*, 173.
[41] Elaziouti, L. Nadjia, A. Bekka, *Journal of Chemical Engineering & Process Technology* **2011**, *02*, DOI 10.4172/2157-7048.1000106.
[42] K. Ahmadi, M. Ghaedi, A. Ansari, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *136*, 1441.
[43] S. Argote-Fuentes, R. Feria-Reyes, E. Ramos-Ramírez, N. L. G. Ortega, G. Cruz-Jiménez, *Catalysts* **2021**, *11*, 211.
[44] S. Joseph, B. Mathew, *Journal of Molecular Liquids* **2015**, *204*, 184.
[45] B. Saha, S. P. Das, J. Saikia, G. Das, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 8024.
[46] P. Saharan, G. R. Chaudhary, S. K. Mehta, A. Umar, *Journal of Nanoscience And Nanotechnology* **2014**, *14*, 627.
[47] I. Khan, N. Zada, I. Khan, M. Sadiq, K. Saeed, *Journal of Environmental Health Science And Engineering* **2020**, *18*, 1473.

[48] T. Gul, I. Khan, B. Ahmad, S. Ahmad, A. A. Alsaiari, M. Almehmadi, O. Abdulaziz, A. Alsharif, I. Khan, K. Saeed, *Heliyon* **2023**, *9*, e16738.

[49] O. I. Omotunde, A. E. Okoronkwo, A. F. Aiyesanmi, E. Gurgur, *Journal of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry* **2018**, *365*, 145.

[50] A. J. Al-Asfar, Z. Zaheer, E. S. Aazam, *Journal Of Photochemistry And Photobiology B: Biology* **2018**, *185*, 143.

[51] В. Г. Минкина, S. I. Shabunya, V. I. Kalinin, V. V. Martynenko, A. Smirnova, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 3313.

[52] J. Fan, Y. Guo, J. Wang, M. Fan, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *166*, 904.

[53] N. Bouanimba, N. Laid, R. Zouaghi, T. Sehili, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2017**, *16*, DOI 10.1515/ijcre-2017-0014.

[54] S. B. Bukallah, M. Rauf, S. S. Ashraf, *Dyes And Pigments* **2007**, *72*, 353.

[55] Commission decision of 23 May 2005 on emergency measures regarding chilli products, curcuma and palm oil, *Official Journal of the European Union*, (2005/402/EC) L135/34.

[56] H. Pan, J. Feng, C. E. Cerniglia, H. Chen, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* **2011**, *38*, 1729.

[57] M. Alkasir, N. Samadi, Z. Sabouri, Z. Mardani, M. Khatami, M. Darroudi, *Inorganic Chemistry Communications* **2020**, *119*, 108066.

Conclusion

Le présent travail rapporte dans la première partie une étude théorique par calcul DFT de deux molécules N-E-Caffeoyl tyramine et N-E-Feruloyl tyramine (Ct et Ft). Il s'agit d'une étude comparative entre les résultats expérimentaux précédemment publiés par d'autres chercheurs et les résultats théoriques obtenus par notre étude. Les deux molécules Ct et Ft sont des acides phénoliques et ont été extraites pour la première fois de la plante *L. guyonianum* par le groupe Trabelsi et al. [1], leur pouvoir antioxydant a été également étudié par le test DPPH, la réduction de fer et l'inhibition de la décoloration du β-carotène.

Nous avons étudié les propriétés moléculaires de Ct et Ft et de leurs conformères hydroxylés ainsi que leurs analogues sulfurés en effectuant des calculs DFT à l'aide de GAUSSIAN 09 au niveau de théorie B3LYP/6-311G(d,p), nous avons utilisé les paramètres thermodynamiques BDE, AIP, PA, PDE et ETE et les mécanismes HAT, SET-PT et SPLET. Pour chaque molécule, nous avons analysé tous les angles de dièdres de l'espace conformationnel et nous avons choisi cinq minima pour chaque modèle en se basant sur leurs énergies relatives. L'analyse conformationnelle de Ct et Ft a montré que chaque molécule disposait de cinq conformères à faible énergie, y compris les conformères trans et cis. Cette étude nous a permis de déterminer la contribution des conformères choisis à l'activité antioxydante totale.

Selon les résultats obtenus, le conformère Ct-1, avec une valeur de BDE de 70,54 kcal/mol, n'était pas le conformère le plus stable, mais il a contribué de façon plus efficace à l'activité antioxydante globale du Ct que le Ct-4, conformère le plus stable. Par ailleurs, les modèles de Ft choisis ont apporté quasiment la même contribution à l'activité antioxydante globale.

Nous avons également évalué la stabilité de la structure semi-quinone de Ct ainsi que sa relation avec l'activité antioxydante pour tous ses conformères hydroxylés, les résultats ont concordé avec la méthode de réduction du fer et n'étaient pas compatibles avec la méthode DPPH publiée [1]. La plus faible valeur de PDE a été observée dans le modèle Ct-2 (230,15 kcal/mol), sachant que le composé possédant la plus haute valeur de PDE a la plus basse valeur de BDE. En revanche, pour tous les modèles Ft, sauf le Ft-1 et Ft-5 (position 2-OH), les valeurs PA les plus faibles ont été trouvées en position 4'-OH. Nous avons trouvé que le modèle Ft-4 sulfuré possédait une valeur BDE inférieure aux valeurs obtenues avec ses analogues hydroxylés. Contrairement au Ct, la contribution apportée par les modèles Ft intervient uniquement avec le modèle sulfuré Ft-4. Dans cette étude, le calcul des valeurs de BDE a suivi la tendance suivante : phase gazeuse < eau < méthanol pour tous les modèles étudiés.

Dans la seconde partie, nous avons exposé les étapes allant de la préparation des nanoparticules de cuivre jusqu'à leurs caractérisations et applications. Nous avons adopté un protocole de 'synthèse verte' incluant des méthodes 'non-conventionnelles', ce protocole nous a permis de contrôler la taille, la forme et la morphologie du produit. Les nanoparticules de cuivre ont été élaborées avec une réduction chimique d'ions de sulfate de cuivre $CuSO_4$, en utilisant une solution de N_2H_4 en tant qu'agent réducteur, et une solution d'extrait de thé comme stabilisant et réducteur sous irradiation par micro-onde. Nous avons optimisé les conditions de synthèse en variant différents paramètres, notamment, le pH, la concentration d'hydrazine, la concentration d'extrait de thé et le temps d'irradiation par micro-onde.

Les principales méthodes appliquées pour la caractérisation étaient la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Vis, l'adsorption-désorption de l'azote, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie FT-IR, et nous avons utilisé spécifiquement la spectroscopie UV-Vis pour suivre l'avancement de la réaction de réduction. Selon les résultats de cette étude, nous avons trouvé que l'utilisation des radiations micro-ondes pour la préparation des nanoparticules métalliques joue un rôle crucial dans le contrôle de la taille, la variation du rapport Cu/Cu_2O, la surface spécifique, la morphologie, et le type de matériau souhaité. De plus, les polyphénols de l'extrait de thé agissent comme des agents réducteurs en présence d'hydrazine et des agents de stabilisation et de recouvrement pour éviter l'agrégation des nanoparticules et favorisent la formation de CuNPs plus petites et plus uniformes.

Ce travail a montré aussi que les propriétés physico-chimiques affectent les propriétés catalytiques des nanoparticules métalliques et leurs oxydes. Les CuNPs préparées par la méthode de réduction chimique en solution assistée par micro-ondes, ont montré une excellente activité catalytique pour la dégradation des colorants azoïques et non-azoïques. Ces CuNPs mixtes étaient plus actifs que des nanocomposés similaires, rapportés dans la littérature, préparés par des méthodes conventionnelles et testés dans des conditions de réaction similaires. La grande surface spécifique (23,209 m^2/g), le volume totale des pores à la surface (0,0839 cm^3/g) et la taille cristalline inférieure (29,734 nm et 32,02 nm) des nanoparticules Cu/Cu_2O sont responsables de leur forte activité catalytique.

D'un point de vue expérimental, nous constatons que l'élaboration des nanoparticules de cuivre par réduction chimique assistée par micro-ondes est une technique de synthèse extrêmement simple et rapide. Cette méthode peut être facilement étendue à d'autres nanoparticules métalliques.

Les résultats de ce modeste travail constituent les bases d'un travail à poursuivre et à améliorer pour une étude beaucoup plus approfondie. Ainsi, les perspectives futures sont dans un premier temps l'élaboration des nanoparticules de cuivre et ses oxides par un extrait de plante comme un agent de stabilisation et un agent réducteur sans l'utilisation d'hydrazine, et l'étude de leurs activités biologiques.

De plus, Nous espérons avoir appliquer ce processus de synthèse pour la préparation des nanoparticules bimétalliques à base de cuivre et faire une étude comparative.

Références

[1] N. Trabelsi, S. Oueslati, R. Ksouri, M. Nassra, A. Marchal, S. Krisa, C. Abdelly, J. Mérillon, P. Waffo-Téguo, *Food Chemistry* **2014**, *146*, 466.

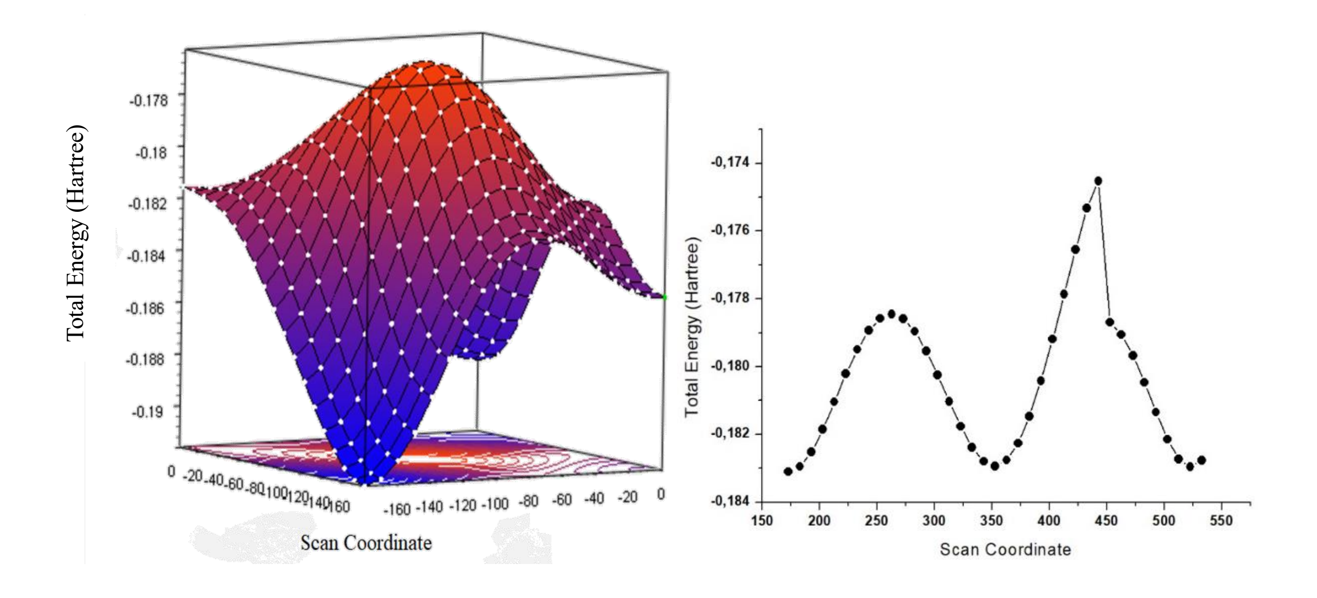
Annexe

Annexe A

Tableau A.1 : les espaces dièdres des 10 Ct et Ft calculées au niveau B3LYP/ 6-31G (d) en phase gazeuse :

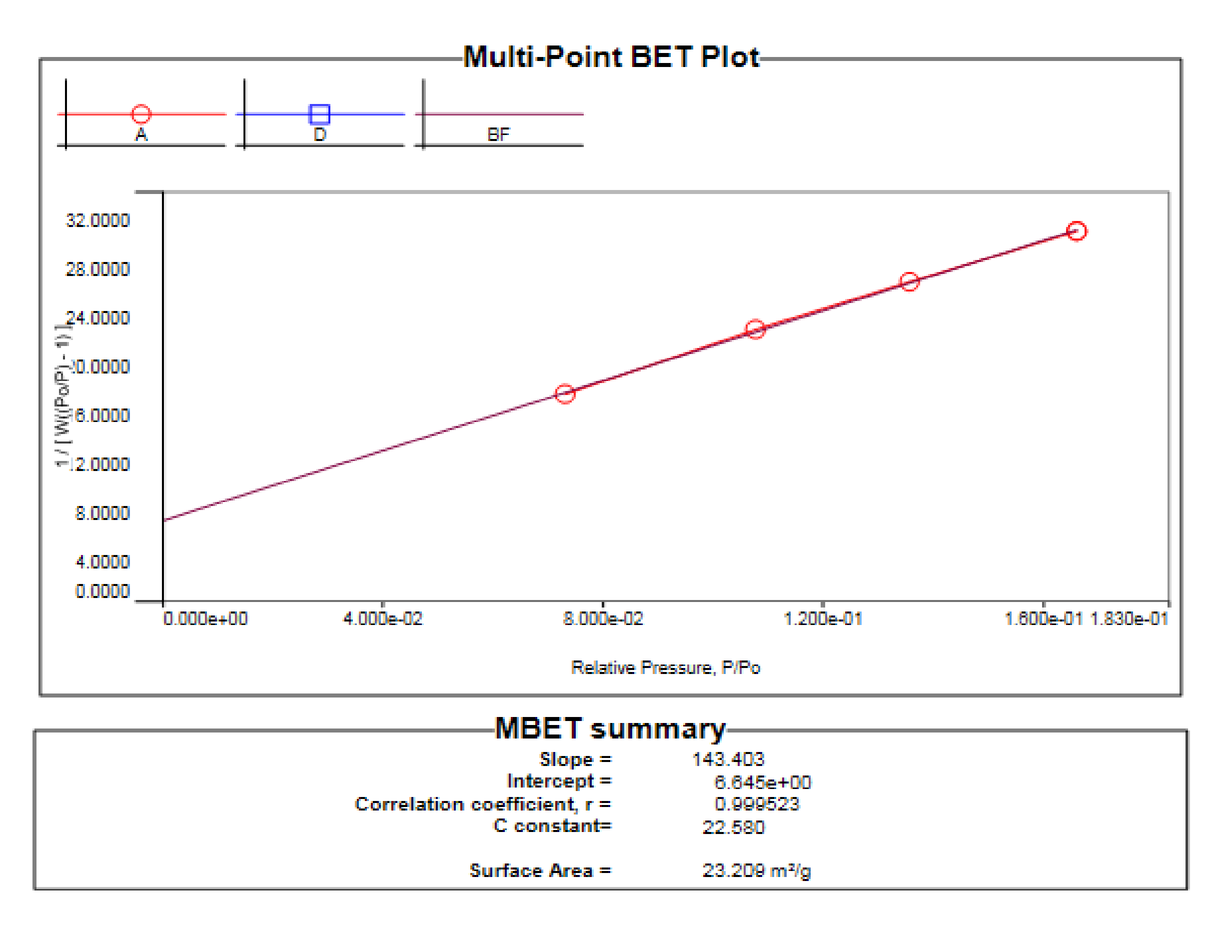
Cpd.	dh-1	dh-2	dh-3	dh-4	dh-5	dh-6	1-OH	2-OH	4'-OH
Ct-1	178.92160	179.11408	179.91809	-121.14639	58.66372	29.96133	0.42285	0.11771	-179.73263
Ct-2	177.67586	38.08397	37.59212	89.53752	61.35635	87.50522	177.8014	179.45102	-179.87039
Ct-3	19.13517	-176.7402	26.00537	-110.22994	83.30466	82.83188	12.05450	1.75782	21.15431
Ct-4	16.99914	-176.4589	24.93180	-110.45675	77.78697	81.72619	12.86519	0.63574	172.07632
Ct-5	179.41081	178.90866	178.20953	-121.51783	60.34599	69.13958	179.32539	179.77685	178.46685
Ft-1	0.04951	179.49489	2.16053	-176.5212	179.86379	87.99637	0.01833	0.03025	179.67863
Ft-2	1.87643	-173.27828	12.47566	-113.1663	68.34639	95.98664	178.6637	- 0.06804	0.96132
Ft-3	155.54625	162.46944	-20.32678	-81.89702	64.89230	79.69069	177.4200	1.19325	176.33275
Ft-4	0.74003	37.10657	36.07882	-145.82660	70.98343	97.17632	176.4403	179.90415	178.31725
Ft-5	179.60557	178.88199	178.98465	-128.5604	62.25082	75.93505	0.05336	0.03399	1.25681

Figure A.2 : scan de l'énergie totale de : (a) conformères Ct-4, (b) conformères Ft-4



Annexe B

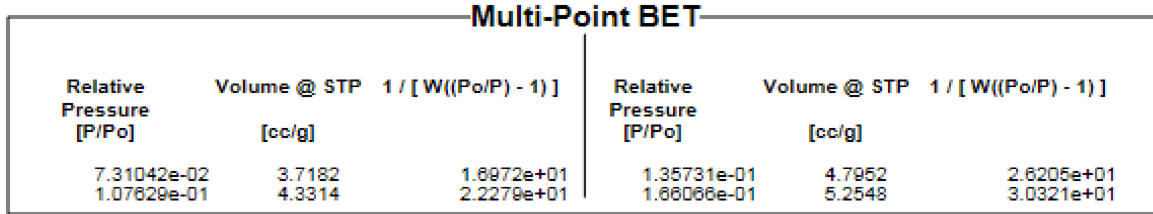
Figure B.1 : Graphique de l'isotherme BET multipoint des CuNPs synthétisées.



MBET summary

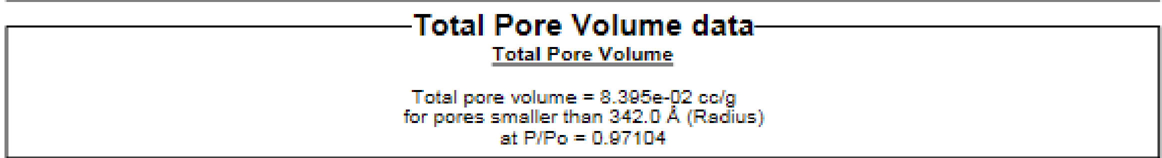
Slope = 143.403
Intercept = 6.645e+00
Correlation coefficient, r = 0.999523
C constant= 22.580

Surface Area = 23.209 m²/g



Multi-Point BET

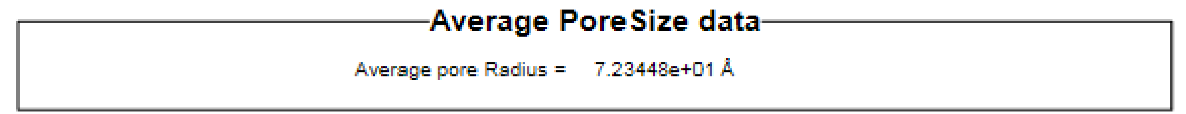
Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
7.31042e-02	3.7182	1.6972e+01	1.35731e-01	4.7952	2.6205e+01
1.07629e-01	4.3314	2.2279e+01	1.66066e-01	5.2548	3.0321e+01



Total Pore Volume data

Total Pore Volume

Total pore volume = 8.395e-02 cc/g
for pores smaller than 342.0 Å (Radius)
at P/Po = 0.97104



Average Pore Size data

Average pore Radius = 7.23448e+01 Å

Figure B.2 : Graphique de l'isotherme BJH désorption d (V) des CuNPs synthétisées.

